



هيئة الطاقة الذرية

كلية الزراعة

قسم علوم الأغذية

تحديد مستوى الأكريلاميد في الفلافل والبطاطا المقلية والبطاطا المحضرة صناعياً (الشيبس) وإيجاد الحلول المناسبة لتخفيضه

Detection of Acrylamide Level in Falafel, Fried Potatoes and Potato Chips, and Finding Solutions to Minimize it

رسالة جامعية أعدت لنيل درجة الماجستير في علوم الأغذية

إعداد

الطالبة المهندسة

لمياء حسامو

إشراف

الدكتورة هدى حبال **الدكتور توفيق ياسين**

2010

نوقشت هذه الرسالة تحت عنوان

تحديد مستوى الأكريلاميد في الفلافل والبطاطا المقلية والبطاطا المحضرة صناعياً (الشيبس) وإيجاد الحلول المناسبة لتخفيضه

وأجيزت للحصول على درجة الماجستير بتاريخ 2010/8/2 من قبل لجنة الحكم المؤلفة من:

د. غياث سمينة أستاذ في قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة – جامعة دمشق



د. عادل جواد أستاذ في قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة – جامعة حلب

د. هدى حبال مدرسة في قسم علوم الأغذية – كلية الزراعة – جامعة دمشق

تصريح

أصرح بأن هذا البحث المقدم بعنوان " **تحديد مستوى الأكريلاميد في الفلافل والبطاطا المقلية والبطاطا المحضرة صناعياً (الشيبس) وإيجاد الحلول المناسبة لتخفيضه** " لم يسبق أن قبل للحصول على شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى.

المرشحة لمياء حسامو

شكر

- أشكر عمادة كلية الزراعة وقسم علوم الأغذية.
- أشكر هيئة الطاقة الذرية – قسم الكيمياء وأخص بالشكر الأستاذ عدنان عودة والأستاذ عبد الباسط شحادة.
- أشكر أصدقائي في كلية الزراعة وأخص بالشكر بسام العقلة ورضوان بدر الدين.
- أشكر الأستاذ خالد الشرع مدير سلامة الأراضي والأستاذ عماد حسون معاون وزير الدولة لشؤون البيئة.
- أشكر أصدقائي في وزارة البيئة.
- أتقدم بالشكر الخاص إلى الدكتور نجم الدين شرابي.
- أتقدم بالشكر الخاص إلى المشرفين على البحث الدكتور توفيق ياسين والدكتورة هدى حبال وكذلك المشرفة السابقة الدكتورة لينا المغربي.

الفهرس

الملخص Summary

يعد الأكريلاميد مركباً ذا خطورة كامنة، يتشكل في الأغذية الغنية بالكربوهيدرات والحاوية على نسبة من البروتين والمقلية أو المخبوزة كنتيجة للمعاملة الحرارية الجافة الشديدة.

يهدف هذا البحث تحري محتوى الأكريلاميد في بعض المنتجات الغذائية المستهلكة بشكل شائع في سورية (رقائق البطاطا والبطاطا المقلية والفلافل)، ودراسة الارتباط بين محتوى العينات من الأكريلاميد وبعض المؤشرات الكيميائية (محتوى الرطوبة والرماد وكلوريد الصوديوم والسكريات المرجعة والبروتين والنسبة المئوية للحموضة بالإضافة إلى النسبة المئوية للأحماض الدهنية غير المشبعة من مجموع الأحماض الدهنية). كذلك جرت دراسة تأثير بعض العوامل في محتوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية مثل: درجة حرارة القلي (130 و 150 و 170 $^{\circ}$C) ونوع الزيت النباتي المستخدم في القلي (دوار الشمس والقطن والزيتون) وشكل قطع البطاطا (أصابع (1×1×5 سم) ، رقائق (2- 2.5 سم نصف القطر× 0.5-1 ملم ثخانة).

من أجل الدراسة المسحية، سحب من السوق المحلي عشر عينات من كل من البطاطا المقلية والفلافل وشيبس البطاطا. حددت مستويات الأكريلاميد في العينات باستخدام تقنية HPLC-UV بعد استخلاصه بوساطة مصيدة استخلاص Cartridge Strata X-C .

أظهرت النتائج أن محتوى الأكريلاميد في عينات شيبس البطاطا تراوح من 112.11 ± 9.17 إلى 1113.58 ± 8.51 ميكروغرام/ كغ، بينما تراوح محتوى الأكريلاميد في عينات الفلافل من قيم دون حدود الكشف إلى 439.06 ± 20.70 ميكروغرام/كغ، وفي عينات البطاطا المقلية بين قيمة دون حدود الكشف و176.53 ± 13.76 ميكروغرام / كغ. لقد تبين أن متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات شيبس البطاطا بلغ أعلى قيمة (496.33 ميكروغرام / كغ) بالمقارنة مع كل من الفلافل والبطاطا المقلية (153.78 و 56.55 ميكروغرام /كغ على التوالي).

كما تبين وجود ارتباط سلبي متوسط إلى قوي (-0.63، -0.56) بين محتوى الأكريلاميد ومحتوى الرطوبة في عينات شيبس البطاطا وعينات الفلافل على التوالي، في حين لم يوجد هذا الارتباط في عينات البطاطا المقلية. و أظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى الأكريلاميد ومحتوى الرماد في عينات شيبس البطاطا والبطاطا المقلية والفلافل. كذلك تبين وجود ارتباط سلبي ضعيف إلى متوسط بين محتوى الأكريلاميد ومحتوى كلوريد الصوديوم

في عينات البطاطا المقلية (0.44-)، وعدم وجود ارتباط في عينات الفلافل. لقد وجد ارتباط سلبي ضعيف بين محتوى الأكريلاميد ومحتوى السكريات المرجعة في عينات شيبس البطاطا والبطاطا المقلية، في حين لم يلحظ هذا الارتباط في عينات الفلافل. وأظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى الأكريلاميد ومحتوى البروتين في عينات الشيبس والفلافل، في حين يوجد ارتباط سلبي ضعيف إلى متوسط (0.44-) في عينات البطاطا المقلية . لقد تبين وجود ارتباط سلبي ضعيف بين محتوى الأكريلاميد والنسبة المئوية للحموضة في عينات شيبس البطاطا والبطاطا المقلية والفلافل . أما ارتباط محتوى الأكريلاميد برقم البيروكسيد كان إيجابياً ضعيفاً إلى متوسط (0.42) في عينات شيبس البطاطا ، بينما كان سلبياً ضعيفاً في عينات الفلافل، في حين لم يوجد هذا الارتباط في عينات البطاطا المقلية. لقد كان ارتباط محتوى الأكريلاميد بالنسبة المئوية للأحماض الدهنية غير المشبعة من مجموع الأحماض الدهنية في عينات شيبس البطاطا إيجابياً ضعيفاً، بينما كان هذا الارتباط إيجابياً متوسطاً إلى قوي (0.64) في عينات البطاطا المقلية، في حين لم يوجد هذا الارتباط بالنسبة لعينات الفلافل.

من أجل الدراسة المخبرية، أخذت عينة بطاطا طازجة من السوق المحلية وقليت تحت شروط محددة. كانت مستويات الأكريلاميد (ND، 106.62± 12، 229.01 ± 1.85 ميكروغرام / كغ) مختلفة معنوياً (P<0.5) في العينات المقلية عند درجات حرارة مختلفة (130 و 150 و 170 $^{\circ}$C على التوالي)، كما كان مستوى الأكريلاميد (106.62 ± 12 ، 526.58 ± 20 ميكروغرام / كغ) مختلفاً بشكل معنوي (P<0.5) من أجل شكلي قطع البطاطا (الأصابع والرقائق على التوالي). بينما كان مستوى الأكريلاميد في العينة المقلية باستخدام زيت الزيتون منخفضاً نسبياً (11.97 ± 20.74 ميكروغرام / كغ) وبشكل معنوي (P<0.5) بالمقارنة مع العينتين المقليتين باستخدام زيت دوار الشمس وزيت بذرة القطن (106.62 ± 12، 91.84 ± 10.52 ميكروغرام /كغ على التوالي).

المقدمة Introduction

أولت الجهات والمنظمات الدولية ذات الصلة بصحة الإنسان أهمية كبيرة لمادة الأكريلاميد أحادي الحد قبل اكتشاف تشكله في الغذاء لكون العمال الذي يعملون في صناعة الأكريلاميد الصناعي والذي يكون بشكل بولي أكريلاميد والمتعدد الاستخدامات (معالجة مياه الصرف الصحي وتنقية مياه الشرب وعمليات تكرير الزيت الخام وصناعة الورق وفي صناعة مستحضرات التجميل وفي صناعة مواد تعبئة المنتجات) يتعرضون لجرعات من الأكريلاميد أحادي الحد عن طريق التنفس والجلد، ولهذا فقد أجريت دراسات السمية لهذا المركب وبنتيجتها صنفته الوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC International Agency for Research on Cancer) على أنه مركب ذو قدرة محتملة على إحداث السرطان عند الإنسان (Probable human carcinogenic) عام 1994. كذلك وضعت منظمة الصحة العالمية (WHO) حداً أعظمياً لتركيزه في مياه الشرب عند 0.5 ميكروغرام/ لتر، في حين أن الاتحاد الأوروبي (EU) قام بخفض هذا الحد إلى 0.1 ميكروغرام/ لتر.

كان اكتشاف الأكريلاميد في الأغذية النشوية (التي تتعرض لدرجات حرارة مرتفعة) من قبل إدارة الغذاء الوطنية السويدية (Swedish National Food Administration) وجامعة ستوكهولم (Stockholm University) عام 2002 بمثابة صدمة كبيرة لكثير من الباحثين ، بعدها تكثفت الأبحاث للوقوف على مستويات الأكريلاميد في الأنواع المختلفة من الأغذية، وآليات تشكله وإيجاد الحلول المناسبة لخفض مستوياته.

جاء هذا البحث تماشياً مع بقية الأبحاث المنفذة في العالم للكشف عن مستويات الأكريلاميد في الأغذية الشائعة الاستهلاك والمنتشرة في السوق المحلية في بلدنا وهي الفلافل والبطاطا المقلية وشيبس البطاطا، كذلك يقدم هذا البحث محاولة لتخفيض مستوى الأكريلاميد في الأغذية المقلية.

المراجعة العلمية

Literature Review

1. لمحة تاريخية:

حضر الأكريلاميد الصناعي لأول مرة في ألمانيا عام 1893 من قبل ماريو Moureu. لم يلق الأكريلاميد اهتماماً حتى منتصف القرن الماضي، حيث بدأ إنتاج البولي أكريلاميد ذي الاستخدامات المتعددة صناعياً، لاستخدامه في معالجة مياه الصرف الصحي وتنقية مياه الشرب وعمليات تكرير الزيت الخام وصناعة الورق والصناعات المعدنية ومعالجة التربة والرمال وفي صناعة مستحضرات التجميل. كما يستخدم البولي أكريلاميد في صناعة مواد تعبئة المنتجات. لوحظ بعدئذٍ وجود خطر ناتج عن التعرض لجزيء الأكريلاميد الأحادي الحد وغير المرتبط مع البولي أكريلاميد (Eriksson, 2005).

صنفت الوكالة الدولية لأبحاث السرطان الأكريلاميد (IARC International Agency for Research on Cancer) على أنه من المركبات ذات القدرة المحتملة على إحداث السرطان عند الإنسان (Probable human carcinogenic) (IARC, 1994). كذلك قدمت منظمة الصحة العالمية (WHO) إرشادات حول نوعية المياه ومحتواها من الأكريلاميد أحادي الحد الناتج عن استعمال البولي أكريلاميد في تنقية مياه الشرب بحيث يجب ألا يتجاوز تركيز الأكريلاميد أحادي الحد في مياه الشرب عن 0.5 ميكروغرام/ لتر (WHO, 1996)، كذلك وضع الاتحاد الأوروبي (EU, 2002) تشريعاً خاصاً بالحد الأقصى للأكريلاميد المرتحل من مادة التعبئة إلى المنتج الغذائي حيث يجب ألا يتجاوز 10 ميكروغرام/ كغ.

بقي الاهتمام بالتعرض للأكريلاميد الناتج عن البولي أكريلاميد فقط حتى عام 2002، حيث أعلنت إدارة الغذاء السويدية الوطنية (Swedish National Food Administration) وجامعة ستوكهولم (Stockholm University) الكشف عن مستويات مرتفعة من الأكريلاميد تصل إلى حدود 1000 ميكروغرام / كغ في الأغذية النشوية المقلية أو المعاملة حرارياً عند درجات حرارة مرتفعة، ودعم هذا الإعلان مباشرة من قبل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية (FDA)، حيث بينت أن رقائق وأصابع البطاطا المقلية (Potato chips و French fries) تحتوي على مستويات عالية من الأكريلاميد تتراوح من 17 إلى 2762 ميكروغرام/ كغ في رقائق البطاطا ومن 20 إلى 1325 ميكروغرام/ كغ في أصابع البطاطا (FDA, 2002)، وقد أجريت العديد من الدراسات والأبحاث للوقوف على مستويات الأكريلاميد في الأنواع المختلفة من الأغذية، وآليات تشكله وإيجاد الحلول المناسبة لخفض مستوياته (Eriksson, 2005).

2. تعريف الأكريلاميد:

هو مركب بلوري أبيض اللون يملك وزناً جزيئياً مقـداره 71.08 و درجـة انصـهار 84.5 °C. يتمتع بخاصية قطبية تجعل درجة انحلاله في الماء عاليـة. صـيغته الكيميائيـة $CH2=CH – CO – NH2$ (Eriksson, 2005). أثبتت الأبحاث تأثيراتـه السـمية علـى أعصاب الإنسان وقدرته المحتملة على إحداث السرطان (JECFA, 2006).

3. دراسات السمية:

3.1. الاستقلاب:

يمتص الأكريلاميد ويتوزع في مختلف النسج عند الحيوان والإنسان بسبب قطبيته العالية وحجمه الصغير. وأظهر تتبع الأكريلاميد الموسوم بـ ^{14}C و ^{13}C عنـد الفئـران أن عمـر النصف للأكريلاميد ومستقلبه الفعال (الغلايسيداميد) يعادل 1.5-3.5 ساعة ممـا يـدل علـى اختفاءه السريع. كما أن امتصاص الأكريلاميد عند الإنسان يكون أكثر فعالية عندما يمر عـن طريق الفم بالمقارنة مع امتصاصه عن طريق الجلـد (Amrein, 2005; Bjellaas et al., 2007; Zödl et al., 2007).

بينت دراسات على خلايا النسيج الظهاري في الأمعاء أن الأكريلاميد يعبر أغشية الخلايا بواسطة الانتشار غير الفعال وبوجود طاقة (Passive diffusion)، ثم يتوزع بعد الهضم من خلال مصل الدم إلى كل أنحاء الجسم، وقـد أثبـت تقفـي الأكريلاميـد الموسـوم (^{14}C- acrylamide) عند الفئران وجود مستقلاباته في الغدد الصم والبنكرياس والقلب والدم والكبد والكلى والدماغ والرئتين ولب العظم والجلد (JECFA, 2006; Zödl et al., 2007).

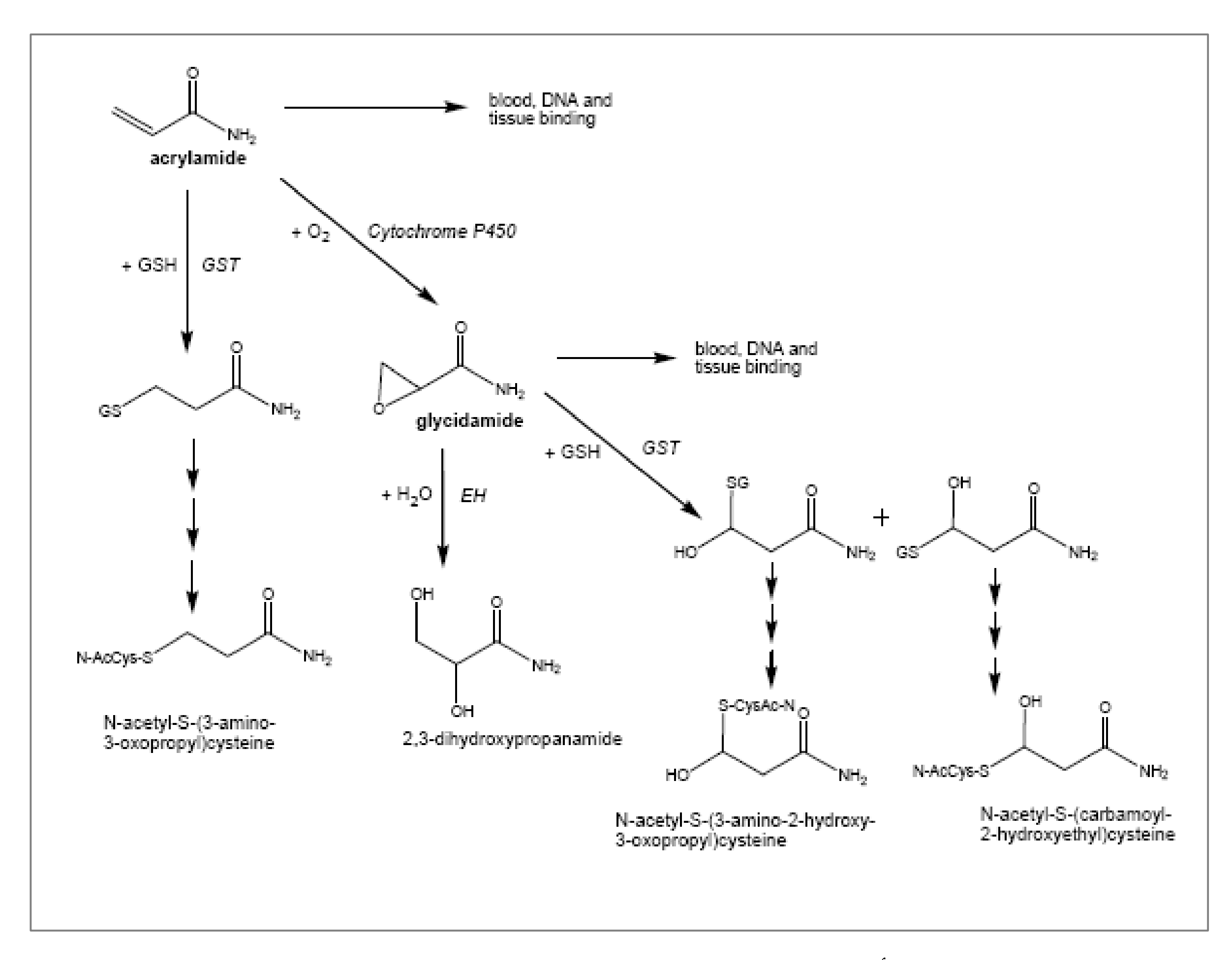
يستقلب الأكريلاميد وفق عدة مسارات، فمـن الممكـن أن يتحـول الأكريلاميـد إلـى غلايسـيداميد فـي الكبـد (Glycidamide) عـن طريـق تشـكيل مركبـات إيبوكسـيد (Epoxidation) بوجود السـايتوكروم P450 2E1 Oxidase (CYP2E1)، ثـم تتـزع مجموعة الـ Epoxide للغلايسيداميد بوساطة Epoxide Hydrolase (EH) مؤديـة إلـى تشكل 3,2- دي هيدروكسي بروباناميد (2,3Dihydroxypropanamide)، أو من الممكن أن يرتبط كل من الأكريلاميد والغلايسيداميد مـع الغلوتـاثيون (GSH) بوجـود أو غيـاب Glutathione-transferase ليتشـكل مركبـات Mercapturic acids بوجـود Transpeptidase والغلوتاثيوناز (Glutathionase) وأسيتيل كوأنزيم A، والتي تطرح في البول.أهم هذه المركبات :

N-acetyl-S-(carbamoyl-2-hydroxyethyl) cysteine

N-acetyl-S-(3-amino-2-hydroxy-3-oxopropyl) cysteine

(Amrein, 2005; Clement et al., 2007; Huang et al., 2007; Zödl et al., 2007).

وقد أكد العديد من العلماء أن معظم الأكريلاميد الداخل إلى جسم الإنسان يطـــرح عــن طريق البول (ثلث إلى نصف الجرعة المتناولة)، ولهذا استخدم تحليل مستقلبات الأكريلاميد في البول كمؤشرات حيوية للتعرض قصير المدى. يتحد الجزء المتبقـــي مـــن الأكريلاميـــد والموجود بشكل أكريلاميد أو غلايســـيداميد مـــع الجزيئـــات الضـــخمة مثـــل الــــDNA والهيموغلوبين وألبومين المصل والأنزيمات ويشكلان العديد من معقدات ضـــم (Adducts) تحتوي على روابط مخلبية الشكل(1). (Amrein, 2005; Atay et al., 2005; Imai et al., 2005; Bjellaas et al., 2007).



الشكل (1): مسارات استقلاب الأكريلاميد (Amrein, 2005)

تتشكل العديد من مركبات الضم (Adducts) والناتجة مـــن ارتبـــاط الغلايســـيداميد أو الأكريلاميد بالـــDNA (Doerge et al., 2007) من أهمها:

N7-(2-carbamoyl-2-hydroxyethyl)-guanine الناتج من ضم الغلايسيداميد

و N1-(2- carboxyethyl)- adenine الناتج من ضـــم الأكريلاميـــد (Amrein, 2005) .

إن الغلايسيداميد أكثر فعالية من الأكريلاميد تجاه الـــ DNA ولهذا اعتبـــر أنـــه مـــادة محوّرة جينياً (Mutagenic) عند الفئران وعند خلايا الإنسان المعزولـــة، واعتبـــر تحـــول الأكريلاميد إلى الغلايسيداميد مفتـــاح للطفـــرات (Mutations) (Koyama et al., 2006; Tareke et al., 2006; Mei et al., 2008) .

يمكن استخدام المركب الناتج من انضمام الأكريلاميد أوالغلايسيداميد إلى الهيموغلـــوبين كمشعر حيوي (Biomarker) للتعرض طويل المدى للأكريلاميد، والـــذي يتشـــكل بارتبـــاط الأكريلاميد أوالغلايسيداميد بمجموعة α–amino للـــN- terminal valine في الهيموغلوبين (Bjellaas et al., 2007; Parzefall, 2008).

2.3. بيانات السمية

حددت لجنة الخبراء المشتركة لمنظمة الأغذية والزراعة ومنظمـــة الصـــحة العالميـــة للمضافات الغذائية (JECFA) الجرعة الفموية للأكريلاميد المؤدية إلى سمية حـــادة (Acute toxicity) بأعلى من 100 ملغ/كغ وزن الجسم، كما حددت قيمة LD_{50} بـــأعلى مـــن 150 ملغ/كغ وزن الجسم (JECFA, 2006).

1.2.3. السمية العصبية:

بينت الـــ JECFA في دراسات كثيرة جرت على أنواع مختلفـــة مـــن الحيوانـــات، أن الجملة العصبية هي الأكثر عرضة للتأثيرات السمية للأكريلاميد، يبدأ تأثير الأكريلاميد علـــى الأعصاب بإحداث تغيرات شكلية، ويؤدي تكرار التعرض له إلى تلف الأعصـــاب المحيطيـــة نتيجة تراكم الأذى في مواقع السمية، فعلى سبيل المثال، لوحظ أن حقن الجرذان بالأكريلاميد داخل الغشاء المبطن للتجويف البطني (Intraperitoneal) بكمية مقدارها 50 ملغ/ كـــغ وزن الجسم/ يوم لمدة 11 يوم أو إعطاءه عن طريق مياه الشرب بجرعة مقدارها 21 ملغ/ كغ وزن الجسم/ يوم لمدة 40 يوم، أدى إلى نفس الدرجة من السمية العصبية (Neurotoxicity)، كما أدى استمرار إعطاء الجرعات إلى تلف الأعصاب في المناطق الخاصة بالتعلم والذاكرة وبقية

وظائف الإدراك في الدماغ (JECFA, 2006). كما بينت الـJECFA أن المستوى الأعظمي للأكريلاميد الذي لا يلاحظ عنده تغير في شكل الأعصاب (NOAEL No observed adverse effect level) عند الجرذان هو 0.2 ملغ/كغ وزن الجسم/يوم بعد 90 يوم من إعطاءه في مياه الشرب (JECFA, 2006).

2.2.3. إحداث السرطان Carcinogenicity:

صنفت الوكالة الدولية لأبحاث السرطان (IARC) الأكريلاميد كمادة ذات قدرة محتملة على إحداث السرطان عند الإنسان (Probably carcinogenic to human)، وذلك بالاعتماد على التجارب الحيوية التي أظهرت تأثيرات مسرطنة لنسج عديدة عند الجرذان والفئران.

بينت دراسة أجريت على جرذان(Fischer 344) أن إعطاء جرعات من الأكريلاميد بنسب تراوحت 0-2 ملغ/ كغ وزن الجسم/ يوم في مياه الشرب لمدة سنتين، أدى إلى تشكل أورام تركزت في الغدة الدرقية والرئة وغدة الثدي والغدة البظرية والدماغ، بينما أدت الجرعات الأعلى من 2 ملغ/كغ وزن الجسم/يوم إلى زيادة الأورام في الغدة الدرقية وغدة الثدي والجملة العصبية المركزية والتجويف الفموي والرحم والغدة البظرية (Amrein, 2005; JECFA, 2006) .

لقد بيّن Clement et al., 2007 أن معاملة خلايا ظهارية بشرية بتراكيز منخفضة من الغلايسيداميد (1 ميكرومول – 1 ميلي مول) أدى إلى زيادة نظم الحماية الخلوية كزيادة الأنزيمات التي تحفز ارتباط الغلوتاثيون مع السموم والأنزيمات التي تحمي الخلية من المركبات السامة، وهذا يعد مؤشر مهم للورم، بينما أدت التراكيز الأعلى من الغلايسيداميد إلى ظهور مؤشرات لتطور الأورام كزيادة منشطات الهرمونات الستروئيدية وحاثات النمو. كما بين Koyama et al., 2006 أن السمية الجينية للغلايسداميد بالنسبة للخلايا اللمفاوية البشرية (human lymphoblastoid TK6 cells) أعلى من السمية الجينية للأكريلاميد، حيث ظهرت السمية الجينية للخلايا اللمفاوية المدروسة عند تركيز أعلى أو يعادل 0.5 ميلي مول بالنسبة للغلايسيداميد وأعلى من 10 ميلي مول بالنسبة للأكريلاميد.

3.2.3. التأثير على الخصوبة:

بينت دراسات التكاثر أن تعريض ذكور الجرذان لجرعة فموية يومية أكبر أو تعادل 7 ملغ/ كغ وزن الجسم/ يوم أدى إلى حدوث انخفاض الخصوبة والتغير في شكل وعدد الحيوانات المنوية في حين لم يلاحظ أي تأثيرات سلبية على الخصوبة عند الإناث ولوحظ فقط

انخفاض وزن المواليد عند جرعات فموية 2.5 ملغ/ كـــغ وزن الجســـم/ يـــوم (JECFA, 2006).

4.2.3. التأثير على التطور:

أظهر الأكريلاميد تأثيراً سمياً على الأجنة عند الفئران عند تقديم جرعات فموية للأمات تعادل 45 ملغ/ كغ وزن الجسم/ يوم، وكانت قيمة NOAEL فهي مساوية لـــ 2 ملغ/كغ وزن الجسم/يوم من أجل تأثيرات الاكريلاميد على الإنتاجية والتطور معاً خلال 10 أيام (JECFA, 2006).

من الجدير بالذكر أن جميع الدراسات التي أثبتت أن الأكريلاميد مسبب للسرطان وســـام عصبياً ومؤثر على التكاثر عند الحيوانات، قد نفذت باســـتخدام الأكريلاميـــد النقـــي ولـــيس الأكريلاميد المتشكل في الغذاء، وأن الأكريلاميد المتشكل في المادة الغذائية هو أحـــد نـــواتج تفاعل ميلارد التي لها تأثيرات مختلفة ومتعاكسة فيما يتعلق بالأكسدة والتحور الجيني والتأثير المسرطن والتحسس، مما يجعلها تلعب دوراً منشطاً أو مثبطاً لتأثير الأكريلاميد الســـلبي فـــي الجسم، ومن هنا يتبين أهمية إجراء دراسات أعمق على تشكل الأكريلاميد ضـــمن منظومـــة تفاعل ميلارد وتأثيراته السمية (Friedman, 2005).

4. مصادر التعرض للأكريلاميد:

1.4. المصادر اللاغذائية :

كشف عن الأكريلاميد في سجائر التدخين بتراكيز قصوى 1-2 ميكروغرام لكل سيجارة وذلك قبل الكشف عنه في الأغذية بزمن بعيد، إلا أنه لم يأخذ ذلك الاهتمام كما هو الحال فـــي الغذاء. وفي عام 1997 بيّن Bergmark أن المـــدخنين الـــذين لا يعملـــون فـــي تحضـــير الأكريلاميد يظهرون مستوى من المركبات الناتجة عن ارتباط الأكريلاميد بهيموغلوبين الـــدم أعلى مرتين مما هو لدى العاملين في تحضير هـــلام الأكريلاميـــد مـــن غيـــر المـــدخنين (Amrein, 2005)

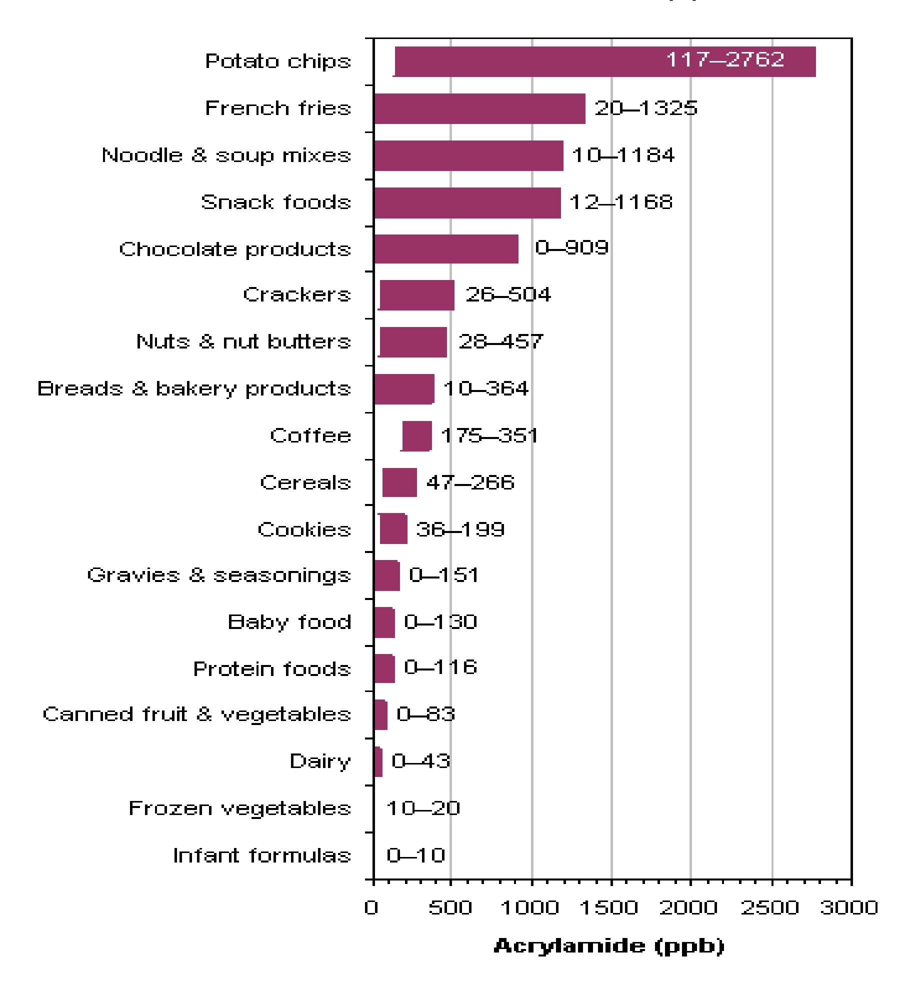
كما بينت دراسة أخرى وجود توافق معنوي بين الأكريلاميد المـــرتبط بـــالهيموغلوبين والأكريلاميد المقدر في غذاء شريحة من غير المدخنين، ولوحظ أيضاً ترابط بـــين مســـتوى الأكريلاميد المرتبط بالهيموغلوبين وكمية الأكريلاميد المأخوذة من الغذاء والتبغ عند المدخنين (Wirfält et al., 2008)

تعد مستحضرات التجميل مصدراً آخراً لتعرض الإنسان للأكريلاميد، حيـــث يســـتخدم البولي أكريلاميد في تشكيل هذه المستحضرات كمادة رابطة ومشكلة للقوام ومثبتة وهي تضاف

بنسبة 0.05 – 2.8 % إلى المنتج، و يحتوي البولي أكريلاميد المضـــاف علـــى آثـــار مـــن الأكريلاميد أحادي الحد يتراوح 0.2-0.3 % والناتج عن عدم إتمام عملية البلمرة (Amrein, 2005).

2.4. المصادر الغذائية:

يتشكل الأكريلاميد في المواد الغذائية الغنية بالمواد النشوية والتـــي تتعـــرض لـــدرجات حرارة عالية أعلى من 120 C˚ أثناء عمليتي القلي والخبز، أما الأغذية الطازجة أو المسلوقة فلم تظهر أي وجود للأكريلاميد أو أنها تحتوي كمية ضئيلة منه (Taeymans et al., 2004; JECFA, 2006). والشكل (2) يبين محتوى بعض المواد الغذائية المختلفة من الأكريلاميد.



الشكل (2): مستويات الأكريلاميد في بعض المنتجات الغذائية **(FDA, 2002).**

تختلف نسب التعرض الكلي للأفراد من الأكريلاميد باختلاف العادات الغذائيـــة لـــديهم، فعلى سبيل المثال: تساهم القهوة بـــنسبة 39 % من التعرض الكلي للأكريلاميـــد بالنســـبة للمستهلك في السويد و13% للمستهلك في هولندا و7 % بالنسبة للمستهلك في أمريكـــا، بينمـــا تساهم منتجات البطاطا بـــ 35 % من التعرض الكلي للأكريلاميد في أمريكـــا (Amrein, 2005; JECFA, 2006) .

بينت دراسة للكشف عن مدى امتصاص الأكريلاميد من الغذاء عند إناث الخنـــازير أن الامتصاص النسبي للأكريلاميد من الغذاء يعادل امتصاص الأكريلاميد من مياه الشـــرب وأن هناك توافق مباشر بين جرعة الأكريلاميد التي عرضت لها الخنازير وتركيـــز الأكريلاميـــد والغلايسداميد المرتبط بالهيموغلوبين (Adducts) في الجسم (Aureli et al., 2007).

5. مسارات تشكل الأكريلاميد في الأغذية:

تؤدي المعاملات الحرارية المستخدمة في تصنيع الأغذية الغنية بالكربوهيـــدرات إلـــى تشكل الأكريلاميد فيها، ولاسيما في الأغذية ذات المحتوى المنخفض من الرطوبة.

يعد الأكريلاميد أحد النواتج المبكرة لتفاعل ميلارد والناتج من تفاعل الأسباراجين الحـــر مع السكاكر المرجعة أو أحد المركبات الكربونيلية. وفيما يلي أهم المسارات المقترحة لتشـــكل الأكريلاميد فـــي الغـــذاء (Eriksson, 2005; Quayson et al., 2007; Ölmez et al., 2008; Szczerbina et al., 2008) .

1.5. مسار الأسباراجين:

تبين من خلال تقفي الأسباراجين الموسوم بـــ ^{13}C و ^{15}N أنه المركب الأساســـي فـــي تكوين الأكريلاميد في الغذاء، وأكدت هذه النتيجة ملاحظة التشابه في البنية بين الأســـباراجين والأكريلاميد كما يوضح الشكل (3)، وأن كميات من الأكريلاميد تتشكل بشـــكل أكبـــر فـــي البطاطا المقلية ومنتجات الحبوب المعرضة للمعاملة الحرارية والمحتوية على نسبة أعلى مـــن الأســـباراجين الحـــر (Taeymans et al., 2004; Amrein, 2005; Yaylayan et al., 2005).

يمكن إنتاج الأكريلاميد مخبرياً بتعريض الأسباراجين الحر للمعاملات الحرارية والتـــي تؤدي إلى نزع مجموعة الكربوكيسل ومجموعة الأمين، إلا أن وجود السكاكر المرجعة يزيـــد من تحول الأسباراجين إلى أكريلاميد بمعدل 1700 مرة عن تركيز الأكريلاميد المتشكل مـــن التحلل الحراري للأسباراجين بمفرده (Amrein, 2005; Eriksson, 2005; Yaylayan et al., 2005)

asparagine acrylamide

الشكل (3):البنية الكيميائية لكل من الأكريلاميد والأسباراجين (Amrein, 2005)

أشار العديد من العلماء إلى وجود عدة مسارات رئيسة متوقعة لتشكل الأكريلاميد من الأسباراجين والسكاكر المرجعة أو المركبات الكربونيلية ومنها:

1.1.5. تفاعل الأسباراجين مع المركبات الكربونيلية مثل الغلوكوز مما يؤدي إلى تشكل Asparagine N-glycoside (قاعدة شيف) والذي يتحول بعملية نزع الكربوكسيل إلى المركب الوسطي إيمين منزوع الكربوكسيل (Decarboxylated imine) وبعملية نزع الإيمين يتحول مباشرة إلى أكريلاميد، أو يتحلمه بوجود جزيئة ماء إلى 3-aminopropanamide وبعد نزع مجموعة الأمين يتشكل الأكريلاميد كما يوضح الشكل (4). (Amrein, 2005; Wedzicha et al., 2005; Cluas et al., 2008; Hedegaard et al., 2008) . الشكل (9)

الشكل (4): مسار تشكل الأكريلاميد **(Amrein, 2005)**

2.1.5. تشكل مركب Oxazolidin-5-one من قاعدة شيف وبنزع مجموعة الكربوكسيل يتكون Azomithine الذي يتحول إلى مركب أمادوري منزوع الكربوكسيل (Decarboxylated Amdori product)، ثم يتحول هذا المركب إلى أكريلاميد بعد أن تحدث عملية فك لرابطة الكربون والنتروجين في موقع β (β-elimination)، ولا تحدث هذه العملية إلا ضمن درجات حرارة عالية.

يمكن لمركبات الأمادوري أن تنتج مباشرة من قاعدة شيف بدرجات حرارة أعلى مؤدية إلى تشكيل مسار منافس للمسار السابق مما يؤدي إلى تثبيط تشكل الأكريلاميد في الغذاء. الشكل(5). (Taeymans et al., 2004; Amrein, 2005; Yaylayan et al., 2005; Wedzicha et al., 2005; Mustafa, 2008)

الشكل (5): إحدى آليات تشكل الأكريلاميد **(Amrein, 2005; Yaylayan et al., 2005)**

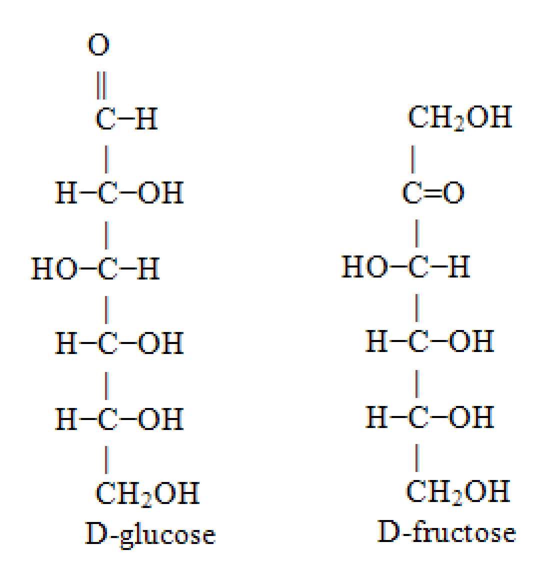
3.1.5. مسار ستريكر (Strecker): يتشكل ألدهيد ستريكر من تفاعل الأسباراجين مع مركب ثنائي الكربونيل الموجود في الغذاء أو المتولد من مركب أمادوري، وتحدث عملية إرجاع للألدهيد المتكون ليتحول إلى كحول ستريكر وبنزع الماء يتشكل الأكريلاميد الشكل(6). (Taeymans et al., 2004; Amrein, 2005; Eriksson, 2005; Yaylayan et al., 2005) .

الشكل (6): مسار ستريكر لتشكل الأكريلاميد **(Taeymans et al., 2004)**

يعد مسار ستريكر أقل أهمية من المسارات السابقة بالنسبة لتشكل الأكريلاميـد، حيـث بينت بعض الدراسات أن تشكل الأكريلاميد وفق قاعدة شيف أعلى مما هو ناتج عن مركـب الأمادوري الذي يدخل في مسارات أخرى لتكوين بعض المركبات المسؤولة عن اللون والنكهة (Amrein, 2005; Eriksson , 2005). يعطي كحـول سـتريكر المتشـكل كميـة مـن الأكريلاميد أقل بحوالي 20 مرة بالمقارنة مع السكريات المرجعة (Eriksson, 2005) ، وهذا يدل على أن مركبات α-hydroxycarbonyls (مثل الفركتوز والغلوكوز) أكثر فعاليـة مـن مركبات α-dicarbonyls في تحول الاسباراجين إلى أكريلاميد. تلعب مجموعة α-hydroxy دوراً فعالاً في خفض طاقة التفاعل الكلية لتشكل الأكريلاميد، حيث يشحن الكربون في الموقع α (كربون الأسباراجين في قاعدة شيف) بشحنة سالبة قادرة على جذب الهيدروجين الموجـود في أقرب مجموعة هيدروكسيل مؤدياً إلى تخفيض طاقة التفاعل وبالتالي تكوين كمية أكبر من الأكريلاميد بالمقارنة مع مركبات الداي كربونيل (الشكل 7) (Eriksson, 2005).

الشكل (7): الآلية الجزيئية لتشكل الأكريلاميد من السكاكر المرجعة والأسباراجين (Eriksson, 2005)

وقد أشار Eriksson, 2005 إلى أن الفركتوز يرفع محتوى الأكريلاميد مرتين أكثر من الغلوكوز لأنه يحتوي على مجموعتين α-hydroxy كما يوضح الشكل (8).

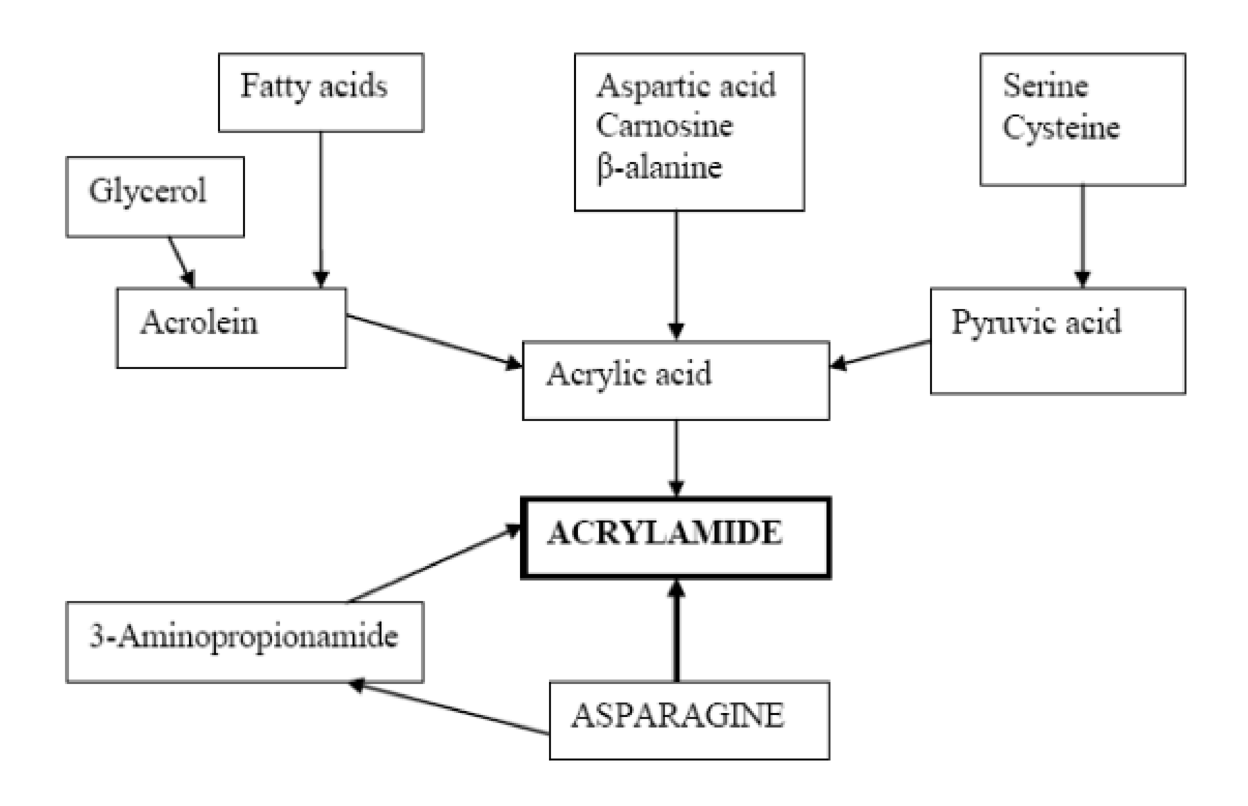


الشكل(8): الصيغ الكيميائية لكل من الغلوكوز والفركتوز.

2.5. مسارات أخرى لتشكل الأكريلاميد:

اقترح أن تشكل الأكريلاميد يمكن أن يحدث من مسارات أخرى غير مسار الأسباراجين والتي تؤدي لتشكل حمض الأكريليك الذي يمكن أن يتشكل من:

- الأكرولين الذي هو ألدهيد غير مشبع 1- بروبينال (1-propenal) ، وينتج من عملية أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة، ويعد تشكل الأكرولين في الزيت والدهن المسار البديل لتشكل الأكريلاميد في الأغذية (Taeymans et al., 2004; Eriksson, 2005; Yaylayan et al., 2005) .
- التفكك الحراري لكل من الأسبارتيك والكارنوزيون (Carnosion) و β- آلانين ويتحول حمض الأكريليك إلى أكريلاميد بالاتحاد مع الامونيا المتاحة التي يتولد معظمها من التحلل الحراري للأسباراجين والغلوتاميك والسيستئين والأسباراتيك، الشكل (9) (Taeymans et al., 2004; Amrein, 2005; Eriksson, 2005; Yaylayan et al., 2005) .
- حمض البيروفيك إما من الحمض الأميني السيرين بنزع جزئ الماء أو من السكر أو من السستئين بفقد مجموعة SH. يرجع حمض البيروفيك إلى حمض اللاكتيك، ثم يتحول إلى أكريليك بنزع الماء، والذي يكون مسؤولاً عن تشكل الأكريلاميد، الشكل (9) (Eriksson, 2005; Yaylayan et al., 2005) .



الشكل (9) : المسارات الممكنة لتشكل الأكريلاميد (Eriksson, 2005).

6. العوامل المؤثرة في تشكل الأكريلاميد في الغذاء:

1.6. المادة الأولية:

يؤثر كل من الصنف والظروف المناخية والتسميد والممارسات الزراعية وموعد الحصاد في محتوى المادة الخام من الأسباراجين والسكاكر المرجعة البادئين الرئيسيين الأكثر احتمالاً لتشكل الأكريلاميد في المنتج النهائي (Taeymans et al., 2004; Cummins et al., 2008; Mustafa et al., 2008) .

إن محتوى الأسباراجين في البطاطا يتراوح من 0.5 إلى 3 % من الوزن الجاف ويعود ذلك لاختلاف الصنف والتسميد وتربة الزراعة والتخزين (Cummins et al., 2008).

من جهة أخرى، تختلف أصناف البطاطا بمحتواها من السكاكر المرجعة، فقد بين Amrein, 2005 أن نسب الغلوكوز والفركتوز في أصناف البطاطا التي قام بدراستها تتراوح من 157 إلى 2802 ملغ/ كغ.

كذلك تؤثر درجات حرارة التخزين المنخفضة (أقل من 8 $^{\circ}$C) في زيادة محتوى البطاطا من السكاكر المرجعة كما أشار إلى ذلك De Vleeschouwer et al., 2008، وقد أظهر Cummins et al., 2008 أن تخزين البطاطا عند درجة حرارة 4 $^{\circ}$C لمدة 15 يوم أدى إلى زيادة محتوى السكاكر المرجعة من 80 إلى 2250 ملغ/ كغ، وبالمقابل فإن إعادة تخزينها عند درجة حرارة 20 $^{\circ}$C لمدة أسبوعين إلى ثلاثة أسابيع أدى إلى خفض محتواها من السكاكر المرجعة بنسبة 30-50 % .

2.6. المعاملات قبل التصنيع:

1.2.6. عمليات نقع وغسل البطاطا بالماء: تؤدي عمليات النقع والغسل إلى إزالة السكاكر المرجعة والأسباراجين الحر من الطبقة الخارجية (Amrein, 2005; Cummins et al., 2008). فقد بينت دراسة أجريت على تأثير عملية نقع شرائح البطاطا (37 × 2.2 ملم) بالماء المقطر لمدة 40-90 دقيقة وجود انخفاض في تشكل الأكريلاميد بنسبة تراوحت من 20 إلى 38% عند درجات حرارة قلي مختلفة (150, 170, 190 $^{\circ}$C) وحتى الوصول إلى نسبة رطوبة 1.7% (Pedreschi et al., 2004; Cummins et al., 2008). كما بينت دراسة أخرى أن عملية نقع قطع البطاطا (5×0.8×0.8 سم) لمدة 120 دقيقة بالماء المقطر أدت إلى خفض تشكل الأكريلاميد في القطع المقلية بنسبة 33 و21 و27 % عند القلي على درجات حرارة 150, 170, 190 $^{\circ}$C على

التوالي حتى الوصول إلى نسبة رطوبة 40 % بالمقارنة مع عينـــات الشـــاهد (Pedreschi et al., 2006) .

.2.2.6 النقع بالماء الدافئ: أظهرت عملية نقع شرائح أو قطع البطاطا بالماء الـــدافئ تأثيراً فعالاً في خفض محتوى الأكريلاميد في المنتج النهائي، وكان أكثر فعالية من الغسل بالماء البارد كونه يزيد من نفاذية الأغشية وبالتـــالي يـــؤدي إلـــى استخلاص كل من السكاكر المرجعة والأســـباراجين المـــؤديين إلـــى تشـــكل الأكريلاميد (Amrein, 2005)، بينما لم يلاحظ كل مـــن Amrein, 2005 وEriksson, 2005 وجود تأثير للمعاملة بالمـــاء الحـــار لفتـــرات قصـــيرة والمستخدمة لتثبيط نشاط الأنزيمات في محتوى الأكريلاميد في المنتج النهائي. لقد أظهر Pedreschi et al., 2004 أن عملية نقع شرائح البطاطا (37 × 2.2 ملم) في ماء حرارته 50 $^{\circ}$C ولمدة 70 دقيقة تؤدي إلى انخفاض شـــديد فـــي مستوى الأكريلاميد يصل بالمتوسط إلى حوالي 18 ميكروغـــرام/كـــغ فـــي البطاطا المقلية بدرجات حرارة 150, 170, 190 $^{\circ}$C وحتى الوصول إلـــى درجة رطوبة 1.7 %. كما بينت دراسة أخرى أن عملية نقع قطـــع البطاطـــا (5×0.8×0.8 سم) في ماء حرارته 50 $^{\circ}$C لمدة 80 دقيقة أدت إلـــى خفـــض تشكل الأكريلاميد بنسبة تراوحت من 53 إلى 76% بالمقارنة مع الشاهد وذلك عند القلي عند درجات حرارة مختلفة (150, 170, 190 $^{\circ}$C) وحتى الوصول إلى نسبة رطوبة 40 % (Pedreschi et al., 2006).

.3.2.6 إضافة الأحماض العضوية: أظهرت الدراسات أن التشكل الأعظمي للأكريلاميد يكون عند قيمة pH = 8 ، لذلك فإن معاملة البطاطا بالأحماض العضوية قبل المعاملة الحرارية يؤثر بشكل فعال في تخفيض تشكل الأكريلاميد في المنـــتج النهائي نتيجة لخفض الـــpH المناسب لتشكله (Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008) ، وقد وجد أن غمر قطع البطاطا بمحلول حمـــض الســـتريك تركيزه 1 و2 % (w/w) لمدة ساعة قبل عملية القلي أدى إلى خفض محتوى الأكريلاميـــد بمعـــدل 73 و 80 % علـــى التـــوالي (Jung et al., 2003; Amrein, 2005; Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008). كمـــا أشـــار Eriksson, 2005 أن تأثير حمض الستريك لا يقتصر فقط على خفض تشكل الأكريلاميد وإنما يؤدي أيضا إلى تفكك الأكريلاميد المتشكل.

بين Pedreschi et al., 2004 أن نقع شرائح البطاطا (37 × 2.2 ملم) بمحلول حمض الستريك تركيزه 10- 20 غ/ل يؤدي إلى خفض تشكل الأكريلاميد بمعدل 70% في الشرائح المقلية عند درجة حرارة 150 $^{\circ}$C حتى الوصول إلى درجة رطوبة 1.7%.

كما أظهر Mestdagh et al., 2008 أن إضافة حمض الليمون أو حمض الخل أو حمض اللبن بتركيز 100 ميكرومول/غ إلى مزائج متجانسة من بودرة البطاطا المعاملة حرارياً ضمن أنبوب مغلق (Closed tubular reactor) عند درجة حرارة 170 $^{\circ}$C لمدة 6 دقيقة تؤدي إلى انخفاض تشكل الأكريلاميد بمعدل 78 و64 و62 % على التوالي.

لوحظ أيضا وجود تأثير فعال لكل من حمض الأسكوربيك وحمض الفيروليك (Ferulic acid) في خفض مستوى الأكريلاميد في منتجات المخابز (Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008).

4.2.6. المعاملة بالأحماض الأمينية والبروتين: توثر بعض الأحماض الأمينية مثل اللايسين والغلايسين والسيستيئن بشكل فعال في خفض تشكل الأكريلاميد في المنتجات الغذائية، فمنها ما يلعب دور تنافسي مع الأسباراجين في التفاعل مع السكاكر المرجعة (اللايسين والغلايسين)، ومنها ما يقوم بتفاعلات إضافية مع الأكريلاميد نتيجة احتوائه على مجموعة SH (السيستيئن) (Eriksson, 2005; Mestdagh et al., 2008). كذلك بينت دراسة أن غمر شرائح البطاطا في محلول 3 % لايسين أو غلايسين يؤدي إلى خفض تشكل الأكريلاميد بنسبة تزيد 80 % في الشرائح المقلية عند درجة حرارة 185 $^{\circ}$C لمدة 1.5 دقيقة (Kim et al., 2005). كما بين Mestdagh et al., 2008 أنه إضافة الحمض الأميني L- سيستئين أوالغلايسين أوL-لايسين بتركيز 50 ميكرومول/غ إلى مزائج من بودرة البطاطا المتجانسة ذات قيمة pH = 5.5 عند معاملتها بدرجة حرارة 170 $^{\circ}$C لمدة 6 دقيقة أدت إلى خفض تشكل الأكريلاميد بنسبة 92 و24 و39 % على التوالي. كذلك وجد أن إضافة الغلايسن إلى عجينة الخبز قبل التخمير يؤدي إلى خفض مستوى الأكريلاميد بحوالي 80 % في المنتج النهائي (Cluas et al., 2008; Mustafa, 2008).

من جهة أخرى، يقوم الحمض الأميني غلوتاميك بدور داعم للأسباراجين في إنتاج المركبات الوسطية لتفاعل ميلارد المؤدية لتشكل الأكريلاميد مما يزيد من تشكله (Mestdagh et al., 2008).

أشارت العديد من الأبحاث إلى أن تغطية البطاطا بالبيض قبل القلي يقلل بشكل فعال من تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية بالمقارنة مع البطاطا غير المغطاة، ويعزى هذا الانخفاض إلى التفاعل بين الأكريلاميد ومجموعات SH في الأحماض الأمينية الموجودة في البروتين (Taeymans et al., 2004; Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008) .

5.2.6. تأثير الأملاح: بينت بعض الدراسات التأثير الفعال لملح الطعام في خفض تشكل الأكريلاميد ويعود ذلك لقدرته على تثبيط تشكل قاعدة شيف من خلال تثبيط التفاعل بين السكاكر المرجعة والأسباراجين الحر. فقد أدت إضافة 1% من NaCl إلى عجينة الخبز إلى خفض 32 % من الأكريلاميد في المنتج النهائي (Cluas et al., 2008; Mustafa, 2008)، بينما بيّن Mestdagh et al., 2008 أن إضافة NaCl بتركيز 200 ميكرومول/غ إلى مزائج بودرة البطاطا المتجانسة والمعاملة حرارياً ليس لها تأثير معنوي في خفض محتوى البطاطا من الأكريلاميد.

تؤثر بعض الأملاح الأخرى غير كلوريد الصوديوم في محتوى المادة الغذائية المعاملة حرارياً من الأكريلاميد، فقد وجد أن لكل من كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنزيوم وبيكبريتات الصوديوم دور فعال في خفض تشكل الأكريلاميد، حيث يقوم كلوريد الكالسيوم بتشكيل معقد مع المركبات الوسطية المؤدية لتشكل الأكريلاميد مما يثبط تشكله، بينما يثبط كلوريد المغنزيوم تشكل قاعدة شيف، كما يثبط ملح بيكبريتات الصوديوم تكون بعض المركبات الوسطية المؤدية لتشكل الأكريلاميد.

لقد بين Mestdagh et al., 2008 أن إضافة $CaCl_2$ أو $MgCl_2$ بتركيز 100 ميكرومول/غ إلى مزائج بودرة البطاطا المتجانسة والمعاملة بدرجة حرارة $170\ ^{\circ}C$ لمدة 6 دقيقة يؤدي إلى خفض تشكل الأكريلاميد بنسبة 82، 58 % على التوالي عند درجة pH = 4.5 . كذلك وجد أن إضافة Mg^{2+} أو Ca^{2+} إلى عجينة الخبز أدى إلى خفض تشكل الأكريلاميد بحوالي 20% (Cluas et al., 2008).

أظهر Ou et al., 2008 أن غمر شرائح البطاطا (0.25×2.5×2.5 سم) بمحلول من $CaCl_2$ أو بمحلول $NaHSO_4$ تركيزه 0.5 % درجة حرارته 58 $^{\circ}C$ لمدة 2.5 دقيقة أدى إلى خفض تشكل الأكريلاميد في الشرائح المقلية على درجة حرارة 180 $^{\circ}C$ لمدة 10 دقيقة إلى مستوى غير محسوس وإلى النصف على التوالي بالمقارنة مع الشاهد.

يؤثر ملح بيروفوسفات الصوديوم ($Na_2H_2P_2O_7$) في خفض تشكل الأكريلاميد في منتجات البطاطا المعاملة على درجات حرارة مرتفعة، حيث بين Mestdagh et al., 2008 أن إضافة هذا الملح بتركيز 100 ميكرومول/غ إلى مزائج بودرة البطاطا المتجانسة والمعاملة حرارياً (على درجة حرارة 170 $^{\circ}C$ لمدة 6 دقيقة) أدت إلى خفض تشكل الأكريلاميد بنسبة 25 % عند pH = 5. كذلك وجد Pedreschi et al., 2006 أن غمر قطع البطاطا (0.25×2.5×2.5 سم) في محلول $Na_2H_2P_2O_7$ تركيزه 10 غ/ل لمدة ساعة قبل القلي (على درجات حرارة 150, 170, 190 $^{\circ}C$ وذلك حتى الوصول إلى درجة رطوبة 40 %) أدى إلى خفض تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية بنسبة 17 % بالمقارنة مع الشاهد.

من جهة أخرى، تبين أن بيكربونات الأمونيوم تعزز تشكل قاعدة شيف مما يزيد من تشكل الأكريلاميد في منتجات الخبز، في حين أن إضافة $NaHCO_3$ بدلاً من NH_4HCO_3 يؤدي إلى خفض 70 % من محتوى الأكريلاميد في منتجات الخبز (Taeymans et al., 2004; Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008; Mustafa, 2008).

6.2.6. تأثير إضافات أخرى: تؤثر مضادات الأكسدة مثل الفلافونيدات (Flavonoids) (الموجودة في البهارات) والفينولات (Polyphenols) (المستخلصة من بعض الأعشاب كعشبة إكليل الجبل (Rosmarinus officinalis)) بشكل فعال في خفض تشكل الأكريلاميد، فقد وجد أن إضافة عشبة إكليل الجبل إلى زيت الزيتون المكرر أثناء القلي أدت إلى خفض مستوى الأكريلاميد بنسبة 25 % في منتجات البطاطا المقلية (Cluas et al., 2008). كما أكدت بعض الدراسات الدور الفعال للمركبات الفينولية الموجودة في زيت الزيتون البكر في خفض نشكل الأكريلاميد (Mustafa, 2008) .

.7.2.6 تأثير عملية التخمير في منتجات المخابز: إن للخميرة دور فعال في تخفيض تشكل الأكريلاميد في منتجات الخبز، حيث تستهلك 85- 90 % من الأسباراجين الحر الموجود في العجينة قبل الخبز وأثناء عملية التخمير (Amrein, 2005; Eriksson, 2005; Mustafa, 2008). بالمقابل فإن زيادة تركيز ملح الطعام يثبط عمل الخميرة مما يؤثر بشكل إيجابي على تشكل الأكريلاميد في المنتجات السابقة (Cluas et al., 2008).

3.6. عوامل مرتبطة بالعمليات التصنيعية:

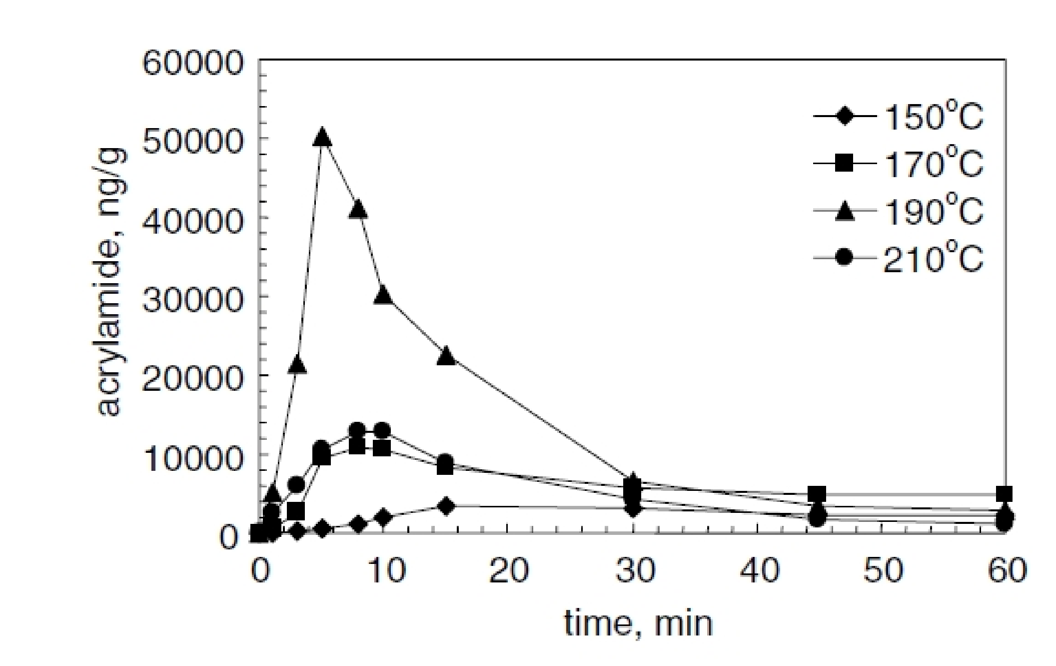
.1.3.6 تأثير درجة الحرارة وزمن المعاملة الحرارية: تعد كل من درجة حرارة وزمن المعاملة الحرارية عاملاً مهماً في عملية تشكل الأكريلاميد. فقد بينت معظم الدراسات أن تشكل الأكريلاميد في الغذاء يحتاج إلى درجة حرارة أكبر أو تساوي 120 ˚C (Gertz,et al., 2003; Amrein, 2005; JECFA, 2006; Gökmen et al., 2006; Mustafa, 2008; Barutcu et al., 2009) .

أجريت دراسة على أصابع البطاطا المقلية لمعرفة تأثير درجات حرارة وزمن القلي على مستوى الأكريلاميد في المنتج، حيث استخدمت درجات حرارة تراوحت من 170 ˚C إلى 185 ˚C وبفترات زمنية مختلفة (2.5، 3، 3.5 دقيقة). أظهرت النتائج عدم وجود فروق معنوية في مستوى الأكريلاميد بين أزمنة القلي المختلفة عند درجة الحرارة 170 ˚C (مستوى الأكريلاميد أقل من 200 ميكروغرام/كغ)، في حين تبين وجود فروق معنوية في مستوى الأكريلاميد عند درجة حرارة القلي 180 ˚C بين أزمنة القلي المختلفة حيث كان مستوى الأكريلاميد 400، 580، 1080 ميكروغرام/كغ عند الأزمنة 2.5، 3، 3.5 دقيقة على التوالي (Gertz,et al., 2003).

أظهرت دراسة أخرى أجريت على رقائق البطاطا المقلية في زيت درجة حرارته الابتدائية 162 ˚C أن تشكل الأكريلاميد يزداد بشكل تدريجي مع زيادة زمن القلي ليصل إلى أعلى قيمة له 383 ميكروغرام/ كغ بعد مرور 180 ثانية حيث تصبح رقائق البطاطا بالمواصفات الحسية المطلوبة من حيث اللون والنكهة والمحتوى من الرطوبة. كما لوحظ أيضا ارتفاع تشكل الأكريلاميد بشكل سريع ليبلغ قيمة عظمى (1077 ميكروغرام/ كغ) بعد مرور 360 ثانية من عملية القلي (Dunovsk et al., 2004).

يزداد تشكل الأكريلاميد مع زيادة زمن القلي في عينات رقائق البطاطا المقلية على درجات حرارة مختلفة (150، 170، 190، 210 C°) ثم يعود بعد ذلك للانخفاض، ويختلف الزمن اللازم لحدوث الانخفاض في محتوى الأكريلاميد باختلاف درجة الحرارة المستخدمة، ويبلغ أعلى مستوى له عند درجة الحرارة C° 190 بعد مرور 5 دقيقة من زمن القلي، وهذا المستوى يكون أكبر بكثير من القمة التي يصل إليها عند درجة حرارة C° 210 بعد مرور 10 دقيقة من زمن القلي، في حين أن أقل ارتفاع في محتوى العينات من الأكريلاميد كان عند درجة الحرارة C° 150 بعد مرور 15 دقيقة. الشكل (10) يوضح نتائج الدراسة السابقة (Gökmen et al., 2006).

بين Knol et al., 2009 أن مستوى الأكريلاميد يكون غير محسوس عند قلي شرائح البطاطا (بثخانة 1.5 ملم) بدرجة حرارة ابتدائية C° 180 خلال الدقيقة الأولى من القلي، وبعد مرور 1.5 دقيقة تصبح درجة حرارة القلي C° 160، ويزداد عندها مستوى الأكريلاميد بسرعة، ثم يصل إلى أعلى قيمة (7 ملغ/ كغ وزن جاف) بعد مرور 4 دقيقة، ثم ينخفض بعد ذلك ليصل إلى 4 ملغ/ كغ وزن جاف بعد مرور 12 دقيقة.



الشكل (10): تغير محتوى الأكريلاميد في رقائق البطاطا بتغير درجة حرارة وزمن القلي (Gökmen et al., 2006)

.2.3.6 جودة الزيت المستخدم: لاحظ Gertz,et al., 2003 أنه يزداد تشكل الأكريلاميد بزيادة محتوى زيت القلي من أحادي وثنائي أسيتل الغلسيريد والتي تؤدي إلى ارتفاع الناقلية الحرارية للزيت. في حين وجد Mestdagh et al., 2007 أنه ليس لعمليتي أكسدة الزيت وتحلمهه أي تأثير معنوي على تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية.

.3.3.6 نوع ومكونات الزيت: لوحظ أن استعمال زيت النخيل يؤدي إلى زيادة تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية، وذلك لارتفاع محتواه من ثنائي الغليسريد (Gertz,et al., 2003). كما أظهرت دراسة حديثة أن استخدام زيت الزيتون البكر في القلي له دور فعال في تخفيض تشكل الأكريلاميد في منتج البطاطا المقلي لاحتوائه على مركبات فينولية مضادة للأكسدة وثابتة عند درجات حرارة القلي المرتفعة 180 °C (Napolitano et al.,2008).

تؤدي بعض الإضافات للزيت إلى زيادة تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية، إذ أوضح Gertz,et al., 2003 أن إضافة السيليكون للزيت كمانع لتشكل الرغوة يزيد من تشكل الأكريلاميد.

.4.3.6 السطح النوعي: ترافق عملية القلي عملية نزع الماء من المادة الغذائية وتتشكل طبقة سطحية قاسية جافة (قشرة- Crust) ثخانتها حوالي 0.3 مم، تحت هذه الطبقة ويهاجر الماء الموجود في العمق إلى الخارج متجمعاً على شكل بخار تحت هذه الطبقة مشكلاً فجوة بين القشرة وما دونها حيث تكون درجة الحرارة حوالي 100-104 °C، مما يؤدي إلى تركز الأكريلاميد في القشرة الخارجية للأغذية المقلية والمخبوزة بينما يكون تركيز الأكريلاميد في الجزء المركزي غير محسوس (Gertz,et al., 2003; Barutcu et al., 2009).

يترافق الارتفاع السريع لمحتوى الأكريلاميد في شرائح البطاطا أثناء القلي مع انخفاض مفاجئ في محتوى الرطوبة، حيث أظهرت دراسة على شرائح بطاطا ثخانتها 1.5 مم قليت في زيت درجة حرارته الابتدائية 180 °C أن محتوى الأكريلاميد فيها قد ازداد بشكل مفاجئ من الدقيقة 1.5 إلى الدقيقة 4 من زمن القلي ليصل إلى 7 ملغ/ كغ وزن جاف، في حين انخفضت الرطوبة من الدقيقة 0 إلى الدقيقة 3 من زمن القلي من 41 إلى 2 % (Knol et al., 2009).

كما أظهرت دراسة أخرى أن معظم تشكل الأكريلاميد يكــون فــي الطبقــة السطحية للبطاطا المقلية إذ بلغت مستويات الأكريلاميــد 72، 2747، 6476 نانوغرام/غ عند القلي لمدة 9 دقيقة عند درجات حرارة 150، 170، 190 $^{\circ}$C على التوالي، في حين كان محتوى اللب والذي لم تتجاوز درجة حرارته 104 $^{\circ}$C خالياً من الأكريلاميد عند درجة حرارة قلـــي مقــدارها 150، 170 $^{\circ}$C، وارتفع هذا المحتوى إلى 376 نانوغرام/غ عند درجة حرارة قلـــي 190 $^{\circ}$C (Gökmen et al., 2006)، وبالتالي فإن تخفيض نسبة السطح إلى الــوزن يؤدي إلى تقليل تشكل الأكريلاميــد (Taubert et al., 2004; Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008) .

.5.3.6 طريقة القلي:

- **القلي تحت التفريغ (Vacuum frying)**: تؤدي عملية القلي تحت التفريــغ إلى خفض تشكل الأكريلاميد بنسبة أكثر من 95 % فــي رقــائق البطاطــا بالمقارنة مع طريقة القلي التقليدية وذلك عند الوصول لنفس درجة الرطوبــة النهائية للمنتج (Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008; Barutcu et al., 2009). كذلك أظهرت دراسة وجود انخفاض في تشكل الأكريلاميــد بنســبة 63% في البطاطا المقلية تحت التفريغ نتيجة خفض درجة حرارة القلي مــن 140إلى 125 $^{\circ}$C (Granda et al., 2004).

- **القلي باستعمال الأمواج المايكروية (Microwave)**: تؤدي عمليــة القلــي باستعمال الأمواج المايكروية إلى خفض تشكل الأكريلاميد في الغذاء المقلــي بالمقارنة مع طريقة القلي التقليدية. فقد أجريت دراسة علــى قطــع الــدجاج المغطاة بمزيج من دقيق القمح والذرة ودقيق الرز والتي قليــت فــي زيــت (رفعت درجة حرارته مسبقاً إلى 180 $^{\circ}$C) في الميكرويف لمدة 1.5 دقيقــة، فتبين أن تشكل الأكريلاميد قد انخفض بنسبة 34.5 % في قطع الدجاج المقلية بالميكرويف بالمقارنة مع القلي بالطريقة التقليدية وذلك عند الوصول إلى نفس محتوى الرطوبة (Barutcu et al., 2009).

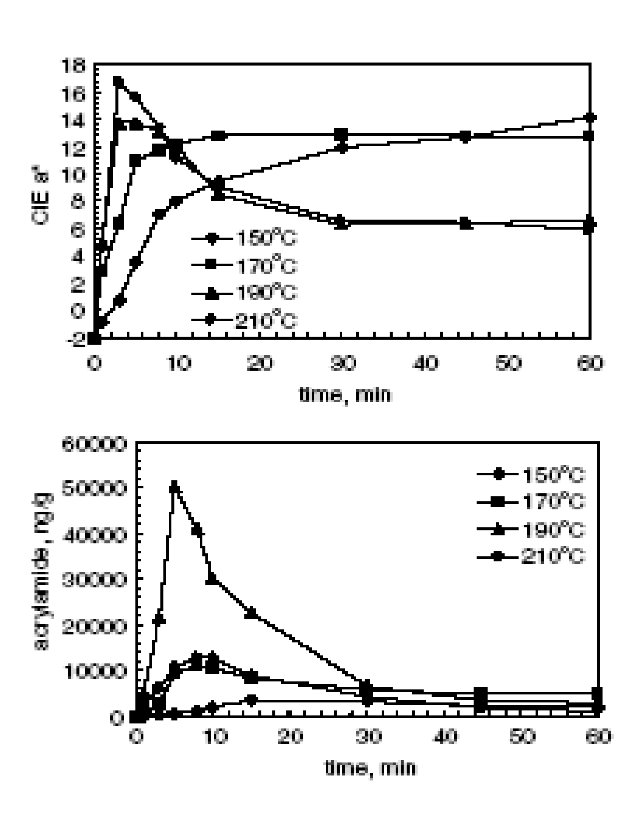
.6.3.6 تأثير التخزين: لوحظ أن طبيعة المادة الغذائية وشروط تخزينهــا يــؤثر فــي محتواها من الأكريلاميد أثناء التخزين، فقد أشــار Hoenicke et al., 2005 إلى أن احتواء المادة الغذائية على مجموعات SH و α-NH2 تــؤدي إلــى خفض محتواها من الأكريلاميد الحر خلال عملية التخزين، حيث تقــوم هــذه

المجموعات بربط الأكريلاميد. كما تؤدي الأشعة فوق البنفسجية إلـــى بلمـــرة الأكريلاميد أحادي الحد مما يقلل من محتواه فـــي المـــادة الغذائيـــة. أجـــرى Hoenicke et al., 2005 دراسة على ثبات الأكريلاميد في أغذية مختلفـــة وذلك بالتخزين في الظلام وعند درجة حرارة 10-12 °C ولمدة ثلاثة أشهر، فوجد أن الأكريلاميد كان ثابتاً في معظم الأغذية المدروسة، في حين انخفض مستواه بشكل بسيط بمعدل 11 % في البسكويت و10 % في حلوى الســـوس (Licorice confect)، وانخفض بشكل ملحوظ في القهوة بمعدل 31 % وفي مسحوق الكاكاو بمعدل 32 % (Hoenicke et al., 2005). كمـــا أظهـــرت دراسة أخرى للكشف عن تأثير التخزين على مستوى الأكريلاميد في كل مـــن رقائق القمح (Wheat flakes) ورقائق البطاطا والبسكويت عدم وجود تغيـــر معنوي ($P<0.05$) في مستوى الأكريلاميد بعد تخزين هذه المنتجات المختومة لمدة ستة أشهر (Ölmez et al., 2008).

في حين وجدت Mustafa, 2008 أن تخزين القهوة عند درجة حرارة الغرفة لمدة ستة أشهر أدى إلى انخفاض محتواها من الأكريلاميد بمعدل 40 - 65 % بينما لم يلاحظ أي انخفاض للأكريلاميد عند التخزين علـــى درجـــة حـــرارة 40- °C. كذلك بينت نفس الدراسة السابقة أن محتوى الأكريلاميد في عينـــات الخبز المطحونة بقي ثابتا على درجات الحرارة المنخفضة (من 80- إلى 6+ °C)، بينما انخفض من 475 إلى 375 ميكروغرام/ كغ عند التخـــزين علـــى درجة حرارة 20 °C لمدة 250 يوم، وإلى 350 ميكروغرام/كغ عند التخزين على درجة حرارة 40 °C لمدة 100 يوم على التوالي.

7. العلاقة بين لون المنتج المقلي أو المخبوز ومحتواه من الأكريلاميد:

ذكرت العديد من الدراسات وجود ارتباط خطي بين لون رقائق البطاطا ومحتواها من الأكريلاميد (Eriksson, 2005; Pedreschi et al., 2006)، حيث أظهرت دراسة وجود ارتباط معنوي بين تشكل الأكريلاميد في رقائق البطاطا المقلية بدرجات حرارة وأزمنة مختلفة ومؤشر اللون *a (الذي يدل على الاحمرار في جهاز هنتر لقياس اللون)، حيث وجد أنه مع تقدم المعاملة الحرارية يزداد تشكل الأكريلاميد إلى أعلى مستوى له ويترافق ذلك مع زيادة قيمة *a وعندما يتناقص مستوى الأكريلاميد مع زيادة زمن المعاملة الحرارية يحدث انخفاض ضئيل في قيمة *a ثم تأخذ بعد ذلك خطاً مستقيماً كما يوضح الشكل (11) (Gökmen et al., 2006). بينت دراسة أخرى أن لون الاسمرار يرتبط فقط بدرجة الحرارة وزمن المعاملة الحرارية وليس بتشكل الأكريلاميد، حيث لوحظ ازدياد مؤشر اللون *a بزيادة درجة الحرارة وزمن عملية الخبز حتى عند عدم توفر الأسباراجين اللازم لتشكل الأكريلاميد (Mustafa, 2008).



الشكل (11): تغير مؤشر اللون a^* وتغير مستوى الأكريلاميد مع تقدم زمن المعاملة الحرارية على درجات حرارة مختلفة. (Gökmen et al., 2006).

أهدف البحث Research aims

1. تقييم مستويات الأكريلاميد في بعض الأغذية المقلية المنتشرة في السوق المحلية (شيبس البطاطا والبطاطا المقلية والفلافل).
2. دراسة تأثير درجة الحرارة الابتدائية لزيت القلي وشكل قطـــع للبطاطـــا المقلية ونوع الزيت المستخدم للقلي في محتوى البطاطا من الأكريلاميـــد لتحديد أفضل المعاملات المؤدية إلى خفضه.

مواد وطرائق البحث

Materials and Methods

المواد:

1. جمع العينات:

1.1. العينات المأخوذة من السوق: جمعت عشر عينات من كل من البطاطـــا المقليـــة والفلافل **من** مطاعم مختلفة في أسواق مدينة دمشق، كذلك جمعت عشر عينـــات ممثلة لعشر شركات مختلفة لرقائق البطاطا المنتجة صناعياً (الشيبس).

2.1. العينات المحضرة مخبرياً: تم شراء عينة من البطاطـــا الطازجـــة مـــن صـــنف Spunta من السوق المحلية في مدينة دمشق

2. المواد والأجهزة المستخدمة في تقدير الأكريلاميد:

1.2. مادة الأكريلاميد بنقاوة 99 % (Fluka)

2.2. مصيدة الاستخلاص بالطور الصـــلب، نـــوع StrataX-C cartridge نمـــوذج 8B-S029-ECH بسعة 6 ml / 100 mg (Phenomenex)

3.2. ميتانول عالي النقاوة (GR for HPLC) ، Merck

4.2. جهاز HPLC: Agilent- 1100 Series مزود بكاشف UV – Vis

3. تحليل الأحماض الدهنية:

1.3. الهكسان النقي (HPLC - Grad)، إيزو أوكتان، هيدروكسيد البوتاسيوم الميثانولي (10 ml /1.1 g)، أسيتات الأمونيوم، سلفات الصوديوم، Merck

2.3. جهاز الـــGC: Shimadzu-17A لفصل الأحماض الدهنية والتعرف عليها.

طرائق البحث:

1. الكشف عن الأكريلاميد:

تم تحديد محتوى العينات المدروسة من الأكريلاميد وفق طريقة Peng et al.,2003 كما يلي:

1.1. استخلاص الأكريلاميد من العينة المدروسة (Acrylamide extraction): طحنت العينة المعدة لعملية تقدير الأكريلاميد (شيبش أو فلافل أو بطاطا مقلية) وجنست باستخدام خلاط مولينكس، ثم أخذ منها 10غ وأضيف إليها 50 مل من الماء المقطر منزوع الأيونات، حرك المزيج باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 20 دقيقة، ثم ثفل بسرعة 10000 دورة/ دقيقة لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 4 $^{\circ}C$. فصل المستخلص المائي المتوضع بين الطور الدهني المتجمد والطافي في الأعلى والجزء الراسب المستقر في الأسفل باستخدام محقن 1 مل من أجل تحميله على الطور الصلب (Sorbent) في مصيدة الاستخلاص (Cartridge).

2.1. تنشيط الطور الصلب: مرر 2 مل من الميتانول ثم 2 مل من الماء المقطر منزوع الأيونات بمعدل تدفق 1 مل/ دقيقة.

3.1. استخلاص الأكريلاميد من المستخلص المائي: مرر 20 مل من المستخلص المائي المحضر من الخطوة الأولى على الطور الصلب بمعدل تدفق 0.5 مل/دقيقة. بعد ذلك أزيل المتبقي من الطور المائي الموجود على الطور الصلب باستخدام مضخة تخلية 10-12 in. Hg لمدة 30 ثانية، استخلص الأكريلاميد بعد ذلك بتمرير 1 مل من الماء المقطر منزوع الأيونات على الطور الصلب بمعدل تدفق 0.5 مل/دقيقة واستخدام المستخلص المائي الناتج لتقدير كمية الأكريلاميد بوساطة جهاز HPLC.

4.1. التحليل الكروماتوغرافي للأكريلاميد: كشف عن الأكريلاميد باستخدام جهاز HPLC باستخدام عمود نوع Inertsil ODS-35µm, 4.6×150mm, 3KI85001، وطور متحرك مؤلف من 5 % من الميثانول (CH_3OH) و95 % ماء، بمعدل تدفق 0.9 مل/ دقيقة، وكاشف UV- detector بطول موجة 210 نانومتر، و حجم الحقنة 25 ميكرولتر.

5.1. المنحني المعياري (Calibration curve): حضرت سلسلتين عياريتين من المحاليل القياسية للأكريلاميد حيث كانت السلسلة الأولى وفق التراكيــز 1، 2، 3، 4 ppm ، والسلسلة الثانية وفق التراكيز0.5، 1، 1.5، 2 ppm.

6.1. حد الكشف في جهاز HPLC (Limit of detection): حــدد التركيــز الأدنــى للأكريلاميد الذي يمكن الكشف عنه بوساطة جهاز HPLC وكان 5 ميكروغرام / كغ.

7.1. تحديد المسترجع (Recovery): أجريت تجربة الاسترداد لتحديد كفاءة اســتخلاص الأكريلاميد من العينات وحساب النسبة الحقيقية للأكريلاميد في العينــات المختبــرة . طحنت عينة من رقائق البطاطا المنتجة صــناعياً ووزن 10غ منهــا فــي دورقــين مخروطيين. الأول أضيف له 50 مل من الماء المقطر (شــاهد) (Blank) والثــاني أضيف له 50 مل من محلول الأكريلاميد المحضــر بتركيــز 0.4 ppm (Spike)، أجريت عملية الاستخلاص والتحليل وفق الطريقة المذكورة سابقاً، مع العلم أن حجــم المستخلص المائي المحمل على مصيدة الاستخلاص هــو 15 مــل وحســبت نســبة الاسترداد (R) وفق المعادلة

R=(spike-blank)×100/ added value

2. تقدير بعض المؤشرات الكيميائية:

1.2. حددت المكونات الأساسية للعينات (المحتوى من الرطوبة والرماد وملح الطعام والبروتين والحموضة) وفق A.O.A.C, 2000 .

2.2. تقدير السكريات المرجعة: أجريت عملية اســتخلاص الســكريات المرجعــة بالإيتانول 80 % لمدة 3 ساعة على درجة حرارة 70 °C. بخر المســتخلص الكحولي للعينات باستخدام حمام مائي، ثم أكمل الحجم إلى 50 مل باســتخدام الماء المقطر. قدرت السكريات المرجعة وفــق طريقــة Lane and Eynon (A.O.A.C, 2000).

3.2. تعيين البيروكسيد: أجري تقدير رقم البيروكسيد للمادة الدسمة للعينات المأخوذة من السوق بعد استخلاصها بالهكسان ثم بخر الهكسان علــى درجــة حــرارة الغرفة وأجريت عملية التقدير للبيروكسيد وفق AOAC, 2000.

3. تعيين الأحماض الدهنية بوساطة GC: (Maxwell et al., 1983)

1.3. فصل الدهن من العينة: استخلص الدهن من العينات باستخدام 3- 4 مل من الهكسان لكل 1 غ من العينة على درجة حرارة الغرفة لمدة 24- 36 ساعة، ثم رشح المزيج باستخدام ورق ترشيح و بخر الهكسان على درجة حرارة الغرفة للحصول على الدهن للتحليل .

2.3. وضع 20 ملغ من الدهن في أنبوب يحتوي على 2 مل من الإيزوأكتان. أضيف إليه 200 ميكرولتر من هيدوكسيد البوتاسيوم الميثانولي 1.1غ/ 10مل ومزج جيداً لمدة 60 ثانية. ثفلت الأنابيب واستبعدت طبقة الميثانول، ثم أضيف 0.5غ من أسيتات الأمونيوم إلى محتويات الأنبوب للتخلص من الطبقة المائية. أعيدت الخطوة السابقة بإضافة الماء بدلاً من إضافة هيدوكسيد البوتاسيوم الميثانولي ثم أضيف كمية قليلة من سلفات الصوديوم إلى الأنبوب. ثفل الناتج ثم نقلت الطبقة العليا إلى أنبوب نظيف ليتم حقنها في جهاز GC.

3.3. التحليل الكروماتوغرافي الغازي للأحماض الدهنية: أجريت عملية فصل الأحماض الدهنية والكشف عنها في جهاز GC باستخدام عمود شعري طوله 60 م ودرجة حرارته 185 $^{\circ}$C ، وحاقن split / splitless درجة حرارته 250 $^{\circ}$C، وغاز حامل هو الهيدروجين بضغط 164 kpa، وكاشف FID درجة حرارته 250 $^{\circ}$C، وكان حجم الحقنة 1 ميكرولتر بنسبة تجزئة 1 : 100 .

4. تصنيع عينات البطاطا المقلية مخبرياً:

أجريت عمليتا تحضير وقلي البطاطا الطازجة ضمن شروط محددة من شكل قطع البطاطا ودرجة حرارة وزمن القلي ونوع وكمية وعمق زيت القلي وتحت ظروف الضغط الجوي وذلك لاختبار تأثير كل من شكل قطع البطاطا ودرجة الحرارة الابتدائية للقلي ونوع الزيت على تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية وفق الخطوات التالية:

1. الغسيل.
2. التقشير.
3. التقطيع: قطعت البطاطا بشكل أصابع (1×1×5 سم) و بشكل رقائق

(2- 2.5 سم× 0.5 - 1 ملم). اعتبر شكل الأصابع هو الشاهد بالنسبة لبقية المعاملات.

4. القلي: جرت عملية القلي تحت شروط الضغط الجوي باستخدام ثلاث أنواع من الزيت هي: زيت دوار الشمس وزيت الزيتون وزيت بذرة القطن، حيث اعتبر زيت دوار الشمس هو الشاهد بالنسبة لبقية المعاملات. كما استخدمت ثلاث درجات حرارة للقلي (130، 150، 170 $^{\circ}C$)، حيث اعتبرت درجة حرارة القلي 130 $^{\circ}C$ هي الشاهد بالنسبة لبقية المعاملات.

كانت كمية البطاطا المقلية المستخدمة في كل اختبار 150غ، و كمية زيت القلي 600 مل بعمق 1.5 سم، وزمن القلي 5 دقيقة.

التحليل الإحصائي:

حسبت المتوسطات الحسابية وانحرافاتها المعيارية لثلاثـــة مكـــررات مـــن العينـــات المدروسة، وحددت الفروق المعنوية بين المعاملات المدروسة باستخدام برنامج SPSS 17.

فيما يتعلق بقيم الارتباط (R) جرى تصنيفها على الشكل التالي :

القيمة المطلقة لـــ R	الوصف
0.25 – 0	عدم وجود ارتباط
0.4 – 0.25	ضعيف
0.5 – 0.4	ضعيف إلى متوسط
0.7 – 0.5	متوسط إلى قوي
1 – 0.7	قوي

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

1. محتوى الأكريلاميد في العينات المأخوذة من السوق:

أجري الكشف عن مستويات الأكريلاميد في عينات الشيبس والبطاطا المقلية والفلافل المسحوبة من السوق المحلية لمدينة دمشق، وحددت القيم باستخدام قيمة ميل منحني المعايرة، وقيمة الاسترداد المتحصل عليها في الطريقة المتبعة.

1.1. قيم ميول منحني المعايرة: كانت قيم الارتباط بين تراكيز المحاليل القياسية ومساحة القمم الخاصة بمادة الأكريلاميد في جهاز HPLC تساوي 0.99977 و0.99828 من أجل السلسلة الأولى (1، 2، 3، 4 ppm) والسلسلة الثانية (0.5، 1، 1.5، 2 ppm) على التوالي.

2.1. قيمة المسترجع: كان تركيز الأكريلاميد في العينة الموسومة (spike) 1.326 ppm وفي الشاهد (blank) 0.833 ppm ، وبالتالي فإن كمية الأكريلاميد التي استخلصت عبر مصيدة الاستخلاص هي 0.6 ميكروغرام وهي الكمية المضافة والتي استطعنا الكشف عنها في جهاز HPLC. طبقت المعادلة الواردة في الفقرة (6.1) فكانت قيمة الاسترداد هي 82.17% وهي نسبة جيدة وأعلى من قيمة الاسترداد المتحصل عليها من الطريقة التي استخدمت من قبل Wang et al., 2008 (78%)، والتي اعتمدت على استخدام مصيدتي استخلاص (Oasis HLB and Bond Elut-Accucat) وجهاز HPLC-UV للكشف عن الأكريلاميد في بعض الأغذية المقلية في الصين.

3.1. محتوى الأكريلاميد في عينات الشيبس:

بينت نتائج تحليل الأكريلاميد في عينات شيبس البطاطا أن محتوى الأكريلاميد في هذه العينات تراوح من 112.11 ± 9.17 إلى 1113.58 ± 8.51 ميكروغرام/ كغ كما يوضح الجدول (1).

الجدول (1): محتوى الأكريلاميد في عينات الشيبس

العينة	محتوى الأكريلاميد (ميكروغرام/ كغ)
1	12.17 ± 1107.5
2	8.51 ± 1113.58
3	43.48 ± 564.31
4	25.56 ± 229.54
5	29.76 ± 322.44
6	12.83 ± 399.37
7	24.07 ± 450.44
8	10 ± 189.93
9	9.17 ± 112.11
10	4.99 ± 204.03
المتوسط	363.89 ± 469.33

توافقت النتائج السابقة مع ما نشرته إدارة الغذاء والدواء الأمريكية الـ FDA عام 2002 عن محتوى عينات شيبس البطاطا من الأكريلاميد والتي تراوحت من 117 إلى 2762 ميكروغرام/ كغ، بينما أشار Ölmez et al., 2008 أن منقرشات البطاطا في تركيا تحتوي على مستويات من الأكريلاميد تتراوح من 59 إلى 2336 ميكروغرام / كغ.

من جهة أخرى، كان متوسط محتوى الأكريلاميد في العينات المدروسة 469.33 ميكروغرام / كغ وهو أقل مما أشارت إليه الـ JECFA عام 2006 حيث بينت أن متوسط محتوى شيبس البطاطا من الأكريلاميد يبلغ 752 ميكروغرام / كغ، كذلك فإن المتوسط المتحصل عليه كان أقل من متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات رقائق البطاطا التي حللت

من قبلArisseto et al., 2009 في البرازيل (591 ميكروغرام/ كغ)، وربما يعـــود هـــذا الاختلاف في محتوى الأكريلاميد إلى الاختلاف في درجة حرارة وزمن القلي التي تعد مـــن العوامل الحرجة التي توثر على تشكل الأكريلاميد (Pedreschi et al., 2005; Gökmen et al., 2006 ; De Vleeschouwer et al., 2008) ، أو قد يعود إلى الاختلاف في المعاملات قبل التصنيع مثل غسل البطاطا بعد تقطيعها أو نقعها في المـــاء الفـــاتر (Amrein, 2005; Cummins et al., 2008). أو نتيجة وجود اختلافات في الشروط الزراعية أو التخزينية (De Vleeschouwer et al., 2008; Cummins et al., 2008).

4.1. محتوى الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية:

أظهرت نتائج تحليل الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية أن محتوى الأكريلاميد فـــي هذه العينات تراوح بين قيمة غير محسوسة و 176.53 ± 13.76 ميكروغرام / كـــغ كمـــا يوضح الجدول (2).

الجدول (2): محتوى الأكريلاميد في عينات من البطاطا المقلية.

العينة	محتوى الأكريلاميد (ميكروغرام/كغ)
1	7.64 ± 87.01
2	13.76 ± 176.53
3	11.75 ± 109.29
4	6.33 ± 38.74
5	10.45 ± 43.76
6	3.9 ± 31.39
7	1.83 ± 29.125
8	*ND
9	0.57 ± 42.73
10	11.94 ± 6.89
المتوسط	53.57 ± 56.55

*ND: Not detected

نلاحظ من الجدول (2) أن متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية كان 56.55 ميكروغرام / كغ وهو أقل بكثير مما أشارت إليه الـJECFA في دراستها على عينات من البطاطا المقلية عام 2006 والتي بينت أن متوسط محتوى تلك العينات من الأكريلاميد بلغ 334 ميكروغرام/ كغ. كذلك فإن القيم المتحصل عليها كانت أقل أيضا مما أشار إليه Arisseto et al., 2009 في عينات من البطاطا المقلية والتي كان متوسط محتوى الأكريلاميد فيها 264 ميكروغرام/كغ.

من جهة أخرى، كانت النتائج المتحصل عليها متوافقة وقريبة مما وجده كل من Ölmez et al., 2008 و Tateo et al., 2007 والذين أشاروا إلى أن متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات من البطاطا المقلية في كل من تركيا وايطاليا كانت 63 ، 50 ميكروغرام /كغ على التوالي.

يمكن أن تعود الاختلافات في قيم مستويات الأكريلاميد بين عينات البطاطا المقلية المدروسة، وكذلك الاختلافات بينها وبين العينات المدروسة من قبل الباحثين الآخرين إلى عامل واحد أو أكثر كالشروط الزراعية والظروف التخزينية للبطاطا والمعاملات قبل القلي ودرجة حرارة وزمن القلي.

5.1. محتوى الأكريلاميد في عينات الفلافل:

تعد الفلافل من الأغذية التقليدية الخاصة ببلدنا و بلدان الوطن العربي لذا فهي غير مدرجة من قبل المنظمات والهيئات الدولية في قائمة الأغذية الحاوية على الأكريلاميد.

تراوح محتوى الأكريلاميد في عينات الفلافل من قيم دون حدود الكشف إلى 439.06 ± 20.70 ميكروغرام/كغ كما يوضح الجدول (3).

الجدول (3): محتوى الأكريلاميد في عينات من الفلافل.

العينة	محتوى الأكريلاميد (ميكروغرام/كغ)
1	1.66 ± 187.08
2	*ND
3	5.62 ± 320.35
4	2.39 ± 110.63
5	3.00 ± 110.1
6	4.86 ± 2.80
7	20.70 ± 439.06
8	5.36 ± 312.41
9	4.90 ± 55.34
10	*ND
المتوسط	155.97 ± 153.78

*ND: Not detected

اختلفت قيم الأكريلاميد في عينات الفلافل المدروسة بشكل كبير مع القيم التي وجدها Al-Dmoor et al., 2004، حيث بين أن متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات الفلافل المأخوذة من السوق المحلية في الأردن كانت 3500 ميكروغرام/كغ. يمكن أن يعزى هذا الاختلاف الكبير في مستويات الأكريلاميد بين عينات الفلافل المدروسة، وكذلك بينها وبين ما نشرته الدراسة الأردنية إلى الاختلاف في عدة عوامل من أهمها درجة حرارة وزمن القلي (Eriksson, 2005; Pedreschi et al., 2005; De Vleeschouwer et al., 2008)، كذلك فان نسبة سطح قرص الفلافل إلى وزنه يمكن أن يؤدي إلى زيادة تشكل الأكريلاميد والذي يتركز في الطبقة الخارجية المعرضة لدرجة حرارة القلي مباشرة حيث تزداد ثخانتها بزيادة درجة حرارة وزمن القلي (Gökmen et al., 2006 ; Cluas et al., 2008). من جهة أخرى، فإن اختلاف تركيب عجينة الفلافل والمواد المضافة إليها (مثل بيكربونات الصوديوم وملح الطعام) والتي يمكن أن يلعب دوراً مهماً في التباينات الملاحظة في محتوى

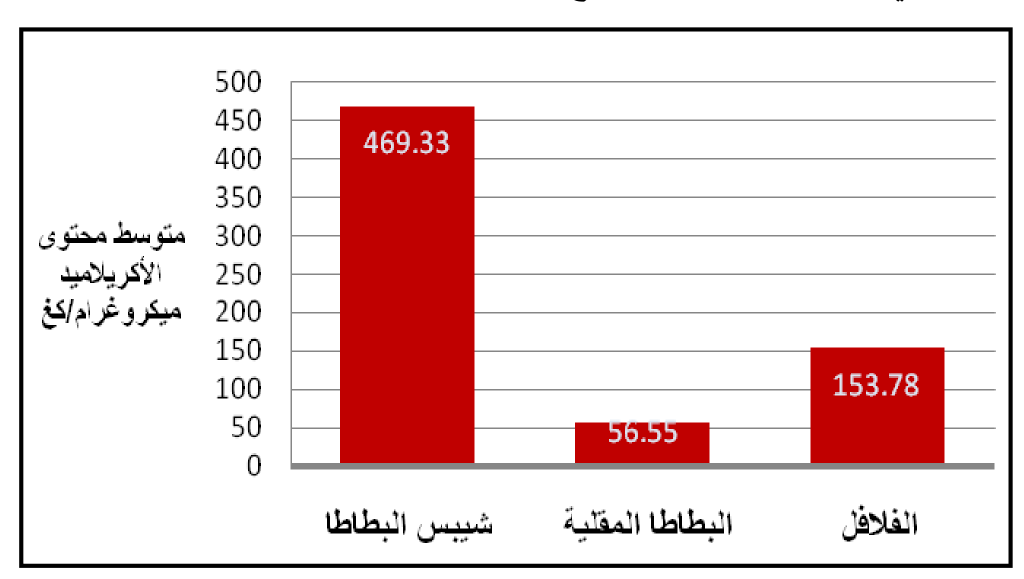
الأكريلاميد (Cluas et al., 2008; Mustafa, 2008). كذلك يمكن للنوع وتركيز البهارات المستخدمة والتي تعتبر مصدر للفلافونيدات (Flavonoids) أن تؤثر بشكل فعال في خفض تشكل الأكريلاميد (Cluas et al., 2008).

كذلك قد تحتوي عجينة الفلافل على مادة الخبز المطحون الذي يلعب دوراً كمادة نشوية تزيد من نسبة السكاكر المرجعة في الخلطة مما يؤدي إلى زيادة تشكل الأكريلاميد (Eriksson, 2005; De Vleeschouwer et al., 2008).

بالإضافة إلى ما ذكر، فإنه يوجد عوامل أخرى تؤثر في تشكل الأكريلاميد كمحتوى الحمص من الأسباراجين الحر (Eriksson, 2005; De Vleeschouwer et al., 2008; Weber et al., 2008).

6.1. مقارنة محتوى الأكريلاميد بين عينات الشيبس والبطاطا المقلية والفلافل:

تبين من خلال الدراسة أن متوسط محتوى الأكريلاميد في شيبس البطاطا أعلى بكثير مما هو عليه في البطاطا المقلية كما يوضح الشكل (12).



الشكل(12): يبين متوسط محتوى الأكريلاميد في عينات الشيبس والبطاطا المقلية والفلافل.

إن الاختلاف في محتوى الأكريلاميد بين عينات شيبس البطاطا والبطاطا المقلية ربما قد يعزى إلى أن تشكل الأكريلاميد يكون في كامل قطع الشيبس وبشكل متجانس نتيجة تعرض كامل القطع لدرجة حرارة القلي بشكل متجانس وهذا يعود لارتفاع نسبة السطح إلى الوزن والمترافق مع انخفاض ثخانة القطع، بالمقابل فإن تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية يكون منحصراً فقط على الطبقة السطحية لأصابع البطاطا التي تتعرض مباشرة لدرجة حرارة القلي بالمقارنة مع الجزء الداخلي الذي لا تتجاوز درجة حرارته $104\,^{\circ}C$ لذا يكون تشكل

الأكريلاميد فيه غير ملموس (Gertz,et al., 2003; Barutcu et al., 2009)، وبالتالي فان ارتفاع نسبة اللب إلى الطبقة السطحية يؤدي بالنتيجة إلى انخفاض مستوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية.

من جهة أخرى حسبت قيم الأكريلاميد على أساس الوزن الجاف في عينات شيبس البطاطا والبطاطا المقلية كما يوضح الجدول (4 و5).

جدول (4): محتوى الأكريلاميد في الشيبس على أساس الوزن الجاف

العينة	محتوى الرطوبة (%)	محتوى الأكريلاميد على أساس الوزن الرطب (ميكروغرام / كغ)	محتوى الأكريلاميد على أساس الوزن الجاف (ميكروغرام / كغ)
1	1.83	1107.5	1128.14
2	1.76	1113.58	1133.53
3	1.97	564.31	575.65
4	1.83	229.54	233.82
5	1.86	322.44	328.55
6	2.1	399.37	407.94
7	2.09	450.44	460.06
8	2.65	189.93	195.1
9	2.55	112.11	115.04
10	2.88	204.03	210.08
المتوسط			478.79

جدول (5): محتوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية على أساس الوزن الجاف

العينة	محتوى الرطوبة (%)	محتوى الأكريلاميد على أساس الوزن الرطب (ميكروغرام /كغ)	محتوى الأكريلاميد على أساس الوزن الجاف (ميكروغرام /كغ)
1	50.02	87.01	174.09
2	54.16	176.53	385.1
3	54.26	109.29	238.94
4	42.38	38.74	67.23
5	50.21	43.76	87.89
6	52.86	31.39	66.589
7	58.25	29.125	69.76
8	52.93	ND	ND
9	51.31	42.73	87.76
10	63.72	6.89	18.99
المتوسط			119.64

نلاحظ من الجدولين (4) و (5) أن متوسط محتوى الأكريلاميد في كل من الشيبس والبطاطا المقلية على أساس الوزن الجاف هو 478.79 و 119.64 ميكروغرام/ كغ على التوالي، وبالتالي فإن ارتفاع محتوى عينات الشيبس من الأكريلاميد لا يمكن إرجاعه إلى انخفاض محتوى العينات من الرطوبة (والذي يترافق مع ازدياد تركيز المكونات الأساسية الأخرى)، وإنما تلعب شدة المعاملة الحرارية (درجة الحرارة والزمن) بالإضافة إلى جزء المادة الغذائية المعرض لهذه المعاملة الحرارية دوراً في مستوى الأكريلاميد المتكون فيها.

أظهرت النتائج أيضا أن متوسط محتوى الأكريلاميد في الفلافل كان 153.78 ميكروغرام/ كغ وهو أعلى مما هو في البطاطا المقلية وأقل من الشيبس وربما يعود السبب في ذلك إلى أن نسبة سطح الفلافل إلى وزنها أقل مما هو في الشيبس وأعلى مما هو في البطاطا المقلية كما أن ثخانة الطبقة السطحية التي يتشكل فيها الأكريلاميد تكون أعلى مما هي عليه في البطاطا المقلية نتيجة ارتفاع كل من زمن ودرجة حرارة القلي (Eriksson, 2005) .

7.1. بعض المؤشرات الكيميائية للعينات المأخوذة من السوق :

درست بعض المؤشرات الكيميائية (محتوى الرطوبة والرماد وكلوريد الصوديوم والسكريات المرجعة والبروتين، والنسبة المئوية للحموضة) للعينات المأخوذة من السوق، بالإضافة إلى رقم البيروكسيد للزيت الموجود في العينة، وتركيب الأحماض الدهنية.

1.7.1. محتوى الرطوبة

1.1.7.1. محتوى الرطوبة في عينات الشبيس: تراوحت النسبة المئوية للرطوبة في عينات الشيبس المدروسة بين 1.76 ± 0.05 و 2.88 ± 0.06 % كما يبين الجدول (6). كما أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي متوسط إلى قوي بين محتوى العينات من الرطوبة ومحتواها من الأكريلاميد وهذا ما ذكرته كثير من الدراسات مثل Gökmen et al., 2006; Knol et al., 2009 حيث يترافق ارتفاع محتوى الأكريلاميد أثناء المعاملة الحرارية مع جفاف المادة الغذائية وانخفاض محتوى الرطوبة.

جدول (6): محتوى الرطوبة في عينات الشيبس

العينة	الرطوبة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.01 ± 1.83	1107.5
2	0.05 ± 1.76	1113.58
3	0.03 ± 1.97	564.31
4	0.01 ± 1.83	229.54
5	0.12 ± 1.86	322.44
6	0.03 ± 2.1	399.37
7	0.01 ± 2.09	450.44
8	0.18 ± 2.65	189.93
9	0.1 ± 2.55	112.11
10	0.06 ± 2.88	204.03
R	-0.63	

2.1.7.1. محتوى الرطوبة في البطاطا المقلية:

تراوح محتوى الرطوبة في عينات البطاطا المقلية من 42.38 ± 0.13 إلى 63.72 ± 0.13 %. إن عملية القلي تؤدي إلى جفاف الطبقة السطحية وهذا ما يترافق مع انخفاض جزئي في محتوى الرطوبة الخاص بالعينات. لوحظ من خلال النتائج المتحصل عليها عدم وجود ارتباط بين محتوى العينات من الرطوبة ومحتواها من الأكريلاميد، وربما يعود السبب في ذلك إلى أن الأكريلاميد في هذه الحالة يتشكل فقط في الطبقة السطحية الجافة التي تشكل جزء بسيط من قطع البطاطا المقلية مقارنة مع اللب الذي يحتفظ برطوبته ويكون فيه مستوى الأكريلاميد غير ملموس ويشكل الجزء الأكبر من قطع البطاطا (Gökmen et al., 2006).

جدول (7): محتوى الرطوبة في عينات البطاطا المقلية

العينة	الرطوبة %	الأكريلاميد ميكروغرام / كغ
1	0.22 ± 50.02	87.01
2	0.12 ± 54.16	176.53
3	0.18 ± 54.26	109.29
4	0.13 ± 42.38	38.74
5	0.25 ± 50.21	43.76
6	0.17 ± 52.86	31.39
7	0.15 ± 58.25	29.125
8	0.23 ± 52.93	ND
9	0.19 ± 51.31	42.73
10	0.13 ± 63.72	6.89
R	-0.11	

3.1.7.1. محتوى الرطوبة في عينات الفلافل:

تراوح محتوى الرطوبة لعينات الفلافل من 32.49 ± 0.11 إلـــى 42.51 ± 0.09 %. أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي متوسط إلى قوي بين محتوى الرطوبة وتشكل الأكريلاميد وهذا يتوافق مع ما ذكرته معظم الدراسات حيث أن تشكل الأكريلاميد يترافق مع الانخفاض المفاجئ لمحتوى الرطوبة عنـــد درجات الحرارة العالية (Gökmen et al., 2006; Knol et al., 2009).

جدول (8): محتوى الرطوبة في عينات الفلافل

العينة	الرطوبة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.25 ± 33.28	187.08
2	0.19 ± 34.42	ND
3	0.11 ± 34.25	320.35
4	0.09 ± 42.51	110.63
5	0.22 ± 39.23	110.1
6	0.16 ± 42.39	2.8
7	0.11 ± 32.49	439.06
8	0.26 ± 36.52	312.41
9	0.21 ± 36.5	55.34
10	0.12 ± 38.21	ND
R	-0.56	

2.7.1. محتوى الرماد والمحتوى من ملح كلوريد الصوديوم:

1.2.7.1. محتوى الرماد ومحتوى كلوريد الصوديوم في الشيبس:

يبين الجدول (9) أن محتوى الرماد في العينات تراوح بين 2.34 ± 0.01 و3.94 ± 0.02 % . لم تظهر النتائج أي علاقة ارتباط بين محتوى الرماد ومحتوى الأكريلاميد في العينات المدروسة.

كذلك تراوح محتوى كلوريد الصوديوم بين 1.54± 0.05 و 3.32 ± 0.15% يضاف كلوريد الصوديوم إلى الشيبس بعد عملية التصنيع لذلك لم يدرس ارتباطه بمحتوى العينات من الأكريلاميد.

جدول (9): محتوى الرماد وكلوريد الصوديوم في عينات الشيبس

العينة	الرماد (%)	كلوريد الصوديوم (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.02 ± 3.77	0.18 ± 2.48	1107.5
2	0.05 ± 2.46	0.05 ± 1.54	1113.58
3	0.08 ± 3.53	0.04 ± 2.86	564.31
4	0.03 ± 3.02	0.11 ± 2.11	229.54
5	0.04 ± 3.89	0.15 ± 3.32	322.44
6	0.03 ± 2.62	0.08 ± 2.46	399.37
7	0.04 ± 3.66	0.14 ± 2.45	450.44
8	0.01 ± 2.34	0.18 ± 1.68	189.93
9	0.01 ± 3.56	0.12 ± 2.72	112.11
10	0.02 ± 3.94	0.16 ± 3.27	204.03
R	-0.1		

2.2.7.1. محتوى الرماد ومحتوى كلوريد الصوديوم في البطاطا المقلية:

تراوح محتوى الرماد من 0.73 ± 0.02 إلى 1.47 ± 0.01%.

أظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى الرماد ومحتوى الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية.

تراوح محتوى كلوريد الصوديوم في العينات المدروسة بين 0.17 ± 0.01 و 0.55 ± 0.11 %، وأظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف إلى متوسط بين محتوى كلوريد الصوديوم ومحتوى الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية، هذا يتوافق مع ما ذكره Cluas et al., 2008; Mustafa, 2008 حيث أن كلوريد الصوديوم يؤدي إلى تثبيط تشكل الأكريلاميد.

جدول (9): محتوى الرماد وكلوريد الصوديوم في عينات البطاطا المقلية

العينة	الرماد (%)	كلوريد الصوديوم (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام/ كغ)
1	0.03 ± 1.28	0.01 ± 0.18	87.01
2	0.02 ± 1.29	0.01 ± 0.17	176.53
3	0.05 ± 1.09	0.09 ± 0.48	109.29
4	0.01 ± 1.47	0.08 ± 0.43	38.74
5	0.04 ± 1.11	0.05 ± 0.31	43.76
6	0.01 ± 1.17	0.11 ± 0.55	31.39
7	0.02 ± 0.73	0.05 ± 0.28	29.125
8	0.02 ± 1.28	0.18 ± 0.38	ND
9	0.01 ± 1.03	0.06 ± 0.51	42.73
10	0.3 ± 1.12	0.05 ± 0.35	6.89
R	0.2	-0.44	

3.2.7.1. محتوى الرماد ومحتوى كلوريد الصوديوم في الفلافل:

تراوح محتوى الرماد في العينات المدروسة بين 2.71 ± 0.01 و3.49 ± 0.03 %. في حين تراوح محتوى كلوريد الصوديوم من 1.58 ± 0.05 إلى 2.68 ± 0.04 %. بينت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى الرماد ومحتوى الأكريلاميد كما أظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى كلوريد الصوديوم و محتوى الأكريلاميد وربما يفسر ذلك بتداخل تأثير عدة عوامل ناتجة عن تنوع مكونات وتراكيز الخلطات المشكلة لعينات الفلافل مثل البهارات التي تحتوي على الفلافونيدات التي تؤثر سلباً على تشكل الأكريلاميد، مما يضعف تأثير عامل كلوريد الصوديوم.

جدول (10): محتوى الرماد وكلوريد الصوديوم في عينات الفلافل

العينة	الرماد (%)	كلوريد الصوديوم (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.02 ± 2.88	0.03 ± 2.39	187.08
2	0.03 ± 3.09	0.02 ± 1.90	ND
3	0.02 ± 2.71	0.05 ± 1.58	320.35
4	0.02 ± 3.33	0.03 ± 2.66	110.63
5	0.01 ± 2.71	0.02 ± 2.54	110.1
6	0.03 ± 3.49	0.08 ± 2.46	2.8
7	0.01 ± 3.26	0.03 ± 2.20	439.06
8	0.02 ± 3.22	0.04 ± 2.68	312.41
9	0.03 ± 2.73	0.15 ± 1.79	55.34
10	0.02 ± 3.37	0.12 ± 2.11	ND
R	-0.15	0.01	

3.7.1. محتوى السكريات المرجعة:

1.3.7.1. محتوى السكريات المرجعة في الشيبس:

تراوح محتوى السكريات المرجعة في العينات المدروسة بين 0.04 ± 0.01 و0.55 ± 0.02%. إن الارتباط بين محتوى السكريات المرجعة ومحتوى الأكريلاميد في عينات الشيبس كان ارتباط سلبي ضعيف.

أظهر Amrein, 2005 وجود ارتباط مرتفع بين محتوى البطاطا الطازجة من السكريات المرجعة وتشكل الأكريلاميد حيث تصل قيمة معامل الارتباط (R^2) إلى 0.98 ، في حين تتناقص السكريات المرجعة أثناء عملية القلي إلى حد الاختفاء حيث أنها تستهلك في تفاعل ميلارد لذا يمكن أن يعود هذا الارتباط السلبي إلى استهلاك السكريات المرجعة في عملية تشكل الأكريلاميد.

جدول (11): محتوى السكريات المرجعة في عينات الشيبس

العينة	السكريات المرجعة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.02 ± 0.16	1107.5
2	0.01 ± 0.04	1113.58
3	0.02 ± 0.55	564.31
4	0.04 ± 0.04	229.54
5	0.02 ± 0.45	322.44
6	0.01 ± 0.15	399.37
7	0.05 ± 0.1	450.44
8	0.03 ± 0.5	189.93
9	0.02 ± 0.51	112.11
10	0.04 ± 0.12	204.03
R	-0.38	

.2.3.7.1 محتوى السكريات المرجعة في البطاطا المقلية:

تراوح محتوى السكريات المرجعة في عينات البطاطا المقلية بين 0.09 ± 0.01 و 0.43 ± 0.03 % . أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف بين محتوى السكريات المرجعة والأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية، في حين بينت معظم الدراسات أن الارتباط بين محتوى السكريات المرجعة في البطاطا الطازجة ومحتوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية إيجابي ومرتفع، لذلك يمكن تفسير ما أظهرته نتائج البحث من ارتباط سلبي بأنه قد تم استهلاك جزء من السكريات المرجعة في تفاعل تشكل الأكريلاميد في الطبقة السطحية هي التي استهلكت في تفاعل تشكل الأكريلاميد، في حين بقيت السكريات الموجودة في الجزء المركزي دون الدخول في التفاعل المذكور، وهذا سبب انخفاض قيمة معامل الارتباط بين السكريات المرجعة ومحتوى الأكريلاميد، يضاف إلى ذلك تأثير عوامل أخرى مختلفة في تشكل الأكريلاميد.

جدول (12): محتوى السكريات المرجعة في عينات البطاطا المقلية

العينة	السكريات المرجعة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.01 ± 0.11	87.01
2	0.03 ± 0.1	176.53
3	0.01± 0.21	109.29
4	0.02 ± 0.18	38.74
5	0.01 ± 0.25	43.76
6	0.05 ± 0.11	31.39
7	0.01 ± 0.09	29.125
8	0.02 ± 0.09	ND
9	0.05 ± 0.21	42.73
10	0.03 ± 0.43	6.89
R	-0.28	

3.3.7.1. محتوى السكريات المرجعة في الفلافل:

تراوحت النسبة المئوية للسكريات المرجعة في عينات الفلافل من 0.02 ± 0.01 إلى 0.26 ± 0.03 % . أظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين السكريات المرجعة ومحتوى الأكريلاميد ويمكن أن يكون السبب هو اختلاف العوامل الأخرى المؤثرة في تشكل الأكريلاميد.

جدول (13): محتوى السكريات المرجعة في عينات الفلافل

العينة	السكريات المرجعة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.03 ± 0.1	187.08
2	0.02 ± 0.03	ND
3	0.02 ± 0.19	320.35
4	0.02 ± 0.20	110.63
5	0.03 ± 0.26	110.1
6	0.04 ± 0.03	2.8
7	0.02 ± 0.14	439.06
8	0.04 ± 0.03	312.41
9	0.01 ± 0.02	55.34
10	0.01 ± 0.14	ND
R	0.22	

4.7.1. محتوى البروتين:

1.4.7.1. محتوى البروتين في الشيبس :

تراوح محتوى البروتين من 4.68 ± 0.04 إلى 6.57 ± 0.12 % . تظهر النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى البروتين في العينات ومحتوى الأكريلاميد. من الممكن أن تؤثر زيادة المحتوى البروتيني في العينات سلباً على تشكل الأكريلاميد لاحتوائها على مجموعات SH و α-NH2 القادرة على ربط الأكريلاميد الحر(Hoenicke et al., 2005) كذلك وجود بعض الأحماض الأمينية الحرة مثل الغلايسين والسستئين واللايسن لها دور فعال في خفض تشكل الأكريلاميد (Eriksson, 2005; Cluas et al., 2008). يعزى عدم وجود ارتباط سلبي بين محتوى البروتين ومحتوى الأكريلاميد إلى تداخل عوامل كثيرة في تشكل الأكريلاميد.

جدول (14): محتوى البروتين في عينات الشيبس

العينة	البروتين (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.05 ± 4.84	1107.5
2	0.03 ± 5.75	1113.58
3	0.05 ± 4.95	564.31
4	0.02 ± 5.63	229.54
5	0.02 ± 6.12	322.44
6	0.04 ± 4.68	399.37
7	0.12 ± 6.57	450.44
8	0.03 ± 5.44	189.93
9	0.08 ± 4.94	112.11
10	0.05 ± 5.21	204.03
R	-0.05	

2.4.7.1. محتوى البروتين في البطاطا المقلية:

تراوح محتوى البروتين في العينات المدروسة بين 2.09 ± 0.12 و 3.97 ± 0.06 % . أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف إلى متوسط بين محتوى البروتين ومحتوى الأكريلاميد وهذا يتوافق مع ما بينه Eriksson, 2005.

جدول (15): محتوى البروتين في عينات البطاطا المقلية

العينة	البروتين (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.22 ± 3.25	87.01
2	0.12 ± 2.09	176.53
3	0.15 ± 2.72	109.29
4	0.09 ± 2.79	38.74
5	0.05 ± 3.83	43.76
6	0.08 ± 2.89	31.39
7	0.11± 2.26	29.125
8	0.06 ± 3.97	ND
9	0.02 ± 3.11	42.73
10	0.02 ± 2.51	6.89
R	-0.44	

3.4.7.1. محتوى البروتين في الفلافل:

تراوح محتوى البروتين من 5.89 ± 0.05 إلـى 14.61 ± 0.21 % . أظهــرت النتائج عدم وجود ارتباط بين محتوى البروتين ومحتوى الأكريلاميــد، قــد يعــزى السبب في ذلك إلى اختلاف العوامل الأخرى المؤثرة في تشكل الأكريلاميد.

جدول (15): محتوى البروتين في عينات الفلافل

العينة	البروتين (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.18 ± 11.45	187.08
2	0.25 ± 10.1	ND
3	0.14 ± 10.96	320.35
4	0.08 ± 10.83	110.63
5	0.05 ± 5.89	110.1
6	0.15 ± 13.15	2.8
7	0.12 ± 11.47	439.06
8	0.16 ± 13.53	312.41
9	0.21 ± 14.61	55.34
10	0.18 ± 9.13	ND
R	0.15	

5.7.1. النسبة المئوية للحموضة:

1.5.7.1. النسبة المئوية للحموضة في الشيبس:

تراوحت النسبة المئوية للحموضة (التي حسبت على أساس حمض الستريك) في العينات المدروسة من 1.31 ± 0.03 إلى 0.3 ± 0.01 . بينت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف بين النسبة المئوية للحموضة ومستوى الأكريلاميد في العينات، حيث أن ارتفاع نسبة الأحماض العضوية في الوسط كحمض الليمون وحمض الخل يثبط تشكل الأكريلاميد كما وجد Mestdagh et al., 2008، أما ضعف هذا الارتباط فربما يعود إلى اختلاف العوامل المؤثرة الأخرى في تشكل الأكريلاميد في العينات.

جدول (16): النسبة المئوية للحموضة لعينات الشيبس

رقم العينة	الحموضة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام /كغ)
1	0.01 ± 0.44	1107.5
2	0.03 ± 0.45	1113.58
3	0.01 ± 0.3	564.31
4	0.12 ± 0.62	229.54
5	0.05 ± 0.35	322.44
6	0.03 ± 1.31	399.37
7	0.02 ± 0.51	450.44
8	0.08 ± 0.73	189.93
9	0.04 ± 0.55	112.11
10	0.11 ± 0.7	204.03
R	-0.30	

2.5.7.1. النسبة المئوية للحموضة في البطاطا المقلية:

تراوحت النسبة المئوية للحموضة في العينات المدروسة من 0.23 ± 0.01 إلى 0.39 ± 0.01 . أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف بين النسبة المئوية للحموضة ومحتوى الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية، وهذا يتوافق مع ما بينه Mestdagh et al., 2008 حيث ينخفض محتوى الأكريلاميد مع زيادة نسبة الأحماض العضوية أما ضعف هذا الارتباط فربما يعود إلى اختلاف العوامل المؤثرة الأخرى في تشكل الأكريلاميد في العينات.

جدول (17): النسبة المئوية للحموضة لعينات البطاطا المقلية

رقم العينة	الحموضة (%)	الأكريلاميد (ميكروغرام /كغ)
1	0.01 ± 0.23	87.01
2	0.05 ± 0.31	176.53
3	0.01 ± 0.33	109.29
4	0.01 ± 0.39	38.74
5	0.03 ± 0.29	43.76
6	0.01 ± 0.39	31.39
7	0.03 ± 0.27	29.125
8	0.01 ± 0.39	ND
9	0.01 ± 0.31	42.73
10	0.01 ± 0.31	6.89
R	-0.3	

3.5.7.1. النسبة المئوية للحموضة في الفلافل:

تراوحت النسبة المئوية للحموضة في العينات المدروسة من قيمة معدومة إلى 0.27 ± 0.02، كما أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف بين النسبة المئوية للحموضة ومحتوى الأكريلاميد في العينات.

جدول (18): النسبة المئوية للحموضة لعينات الفلافل

رقم العينة	الحموضة %	الأكريلاميد ميكروغرام /كغ
1	0.01 ± 0.03	187.08
2	-	ND
3	0.01 ± 0.03	320.35
4	0.02 ± 0.12	110.63
5	0.03 ± 0.17	110.1
6	0.01 ± 0.11	2.8
7	0.01 ± 0.07	439.06
8	0.02 ± 0.04	312.41
9	0.01 ± 0.07	55.34
10	0.02 ± 0.27	ND
R	-0.4	

6.7.1. رقم البيروكسيد:

1.6.7.1. رقم البيروكسيد لدهن الشيبس:

تراوح رقم البيروكسيد في العينات المدروسة من 1.99 ± 0.03 إلى 5.03 ± 0.02 ميلي مكافئ O_2/كغ دهن. أظهرت النتائج وجود ارتباط إيجابي ضعيف إلى متوسط بين رقم البيروكسيد ومحتوى الأكريلاميد وهذا يتوافق مع ما ذكره Gertz,et al., 2003 ، ويخالف ما ذكره Mestdagh et al., 2007 بعدم وجود تأثير معنوي لأكسدة الزيت على تشكل الأكريلاميد.

جدول (19): رقم البيروكسيد لدهن عينات الشيبس

العينة	رقم البيروكسيد (ميلي مكافئ O_2/ كغ دهن)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.01 ± 4.13	1107.5
2	0.02 ± 3.67	1113.58
3	0.02 ± 4.56	564.31
4	0.03 ± 1.99	229.54
5	0.02 ± 5.03	322.44
6	0.01 ± 2.68	399.37
7	0.03 ± 2.77	450.44
8	0.01 ± 2.33	189.93
9	0.01 ± 2.48	112.11
10	0.02 ± 3.77	204.03
R	0.42	

2.6.7.1. رقم البيروكسيد لزيت قلي البطاطا المقلية:

تراوح رقم البيروكسيد لزيت قلي عينات البطاطا المقلية من 3.24 ± 0.03 إلى 20.37 ± 0.01 ميلي مكافئ O_2/ كغ دهن. كما بينت النتائج عدم وجود ارتباط بين رقم بيروكسيد زيت القلي ومحتوى العينات من الأكريلاميد وهذا يتوافق مع ما وجده Mestdagh et al., 2007 .

جدول (20): رقم البيروكسيد لزيت قلي عينات البطاطا المقلية

العينة	رقم البيروكسيد (ميلي مكافئ O_2/كغ دهن)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.01 ± 3.43	87.01
2	0.02 ± 3.46	176.53
3	0.02 ± 8.62	109.29
4	0.01 ± 20.37	38.74
5	0.02 ± 3.77	43.76
6	0.01 ± 7.3	31.39
7	0.01 ± 7.06	29.125
8	0.01 ± 10	ND
9	0.03 ± 3.24	42.73
10	0.02 ± 4.17	6.89
R	-0.25	

3.6.7.1. رقم البيروكسيد لزيت قلي الفلافل:

تراوح رقم البيركسيد لزيت قلي العينات المدروسة بين 6.15 ± 0.03 و 31.68 ± 0.01 ميلي مكافئ O_2/ كغ دهن. أظهرت النتائج وجود ارتباط سلبي ضعيف بين رقم بيروكسيد زيت القلي ومحتوى العينات من الأكريلاميد. بين Mestdagh et al., 2007 أنه لا تأثير لأكسدة الزيت على تشكل الأكريلاميد.

جدول (21): رقم البيروكسيد لزيت قلي عينات الفلافل

العينة	رقم البيروكسيد (ميلي مكافئ O_2/كغ دهن)	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	0.02 ± 12.39	187.08
2	0.01 ± 6.66	ND
3	0.01 ± 9.83	320.35
4	0.01 ± 31.68	110.63
5	0.02 ± 21.19	110.1
6	0.01 ± 22.01	2.8
7	0.02 ± 10.33	439.06
8	0.03 ± 6.15	312.41
9	0.01 ± 13.28	55.34
10	0.01 ± 14.54	ND
R	-0.38	

7.7.1. تركيب الأحماض الدهنية في دهون العينات

1.7.7.1. الأحماض الدهنية في دهون عينات الشيبس:

أظهرت النتائج وجود ارتباط إيجابي ضعيف بين نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة وتشكل الأكريلاميد في عينات شيبس البطاطا المدروسة وذلك يوافق ما أشار إليه Eriksson, 2005 حيث أن الأكرولين الذي ينتج من أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة يشكل المسار البديل لتشكل الأكريلاميد في الزيوت والدهون.

لقد أظهر تحليل الأحماض الدهنية نوع الزيت المستخدم في القلي وهو زيت النخيل الذي يتصف بارتفاع محتواه من ثنائي الغليسريد مما يؤدي إلى زيادة تشكل الأكريلاميد في المادة الغذائية المقلية بهذا الزيت (Gertz,et al., 2003)، لذا يمكن أن يعزى ارتفاع تشكل الأكريلاميد في عينات شيبس البطاطا عن العينات الأخرى أيضا إلى عامل إضافي وهو استعمال زيت النخيل للقلي.

جدول (22): تركيب الأحماض الدهنية لزيت قلي عينات الشيبس

العينة	نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة من الكلية (%)	الزيت المتوقع استخدامه في القلي	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	55.24	النخيل	1107.5
2	54.11	النخيل	1113.58
3	55.08	النخيل	564.31
4	52.83	النخيل	229.54
5	53.79	النخيل	322.44
6	53.51	النخيل	399.37
7	55.04	النخيل	450.44
8	54.89	النخيل	189.93
9	54.09	النخيل	112.11
10	54.20	النخيل	204.03
R	0.37		

2.7.7.1. الأحماض الدهنية في زيوت قلي عينات البطاطا المقلية:

أظهرت النتائج وجود ارتباط إيجابي متوسط إلى قوي بين نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة وتشكل الأكريلاميد في عينات البطاطا المقلية المدروسة، أيضا ذلك يتوافق مع ما أشار إليه Eriksson, 2005 ، حيث يتشكل الأكرولين من أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة والذي يشكل المسار البديل لتشكل الأكريلاميد في الدهون والزيوت. أما بالنسبة لزيوت قلي عينات البطاطا المقلية، فقد بين التحليل الكروماتوغرافي باستخدام تقنية الـ GC أن الأحماض الدهنية لزيوت قلي العينات أنها تعود إلى نوع أو نوعين من زيوت القلي مثل زيت بذرة القطن وزيت الصويا وزيت دوار الشمس، وزيت بذرة القطن والصويا معاً كما يوضح الجدول (23).

جدول (23): تركيب الأحماض الدهنية لزيت قلي عينات البطاطا المقلية

العينة	نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة من الكلية (%)	الزيت المتوقع استخدامه في القلي	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	82.90	قطن وصويا	87.01
2	81.74	صويا	176.53
3	87.45	دوار الشمس	109.29
4	76.10	قطن وصويا	38.74
5	81.16	صويا	43.76
6	79.27	صويا	31.39
7	79.27	صويا	29.125
8	70.28	قطن	ND
9	79.94	دوار الشمس	42.73
10	79.06	صويا	6.89
R	0.64		

3.7.7.1. الأحماض الدهنية في الفلافل:

أظهرت النتائج عدم وجود ارتباط بين نسبة الأحماض الدهنيـــة غيـــر المشـــبعة وتشكل الأكريلاميد في عينات الفلافل، ويمكن أن يعود السبب في ذلك إلى تداخل عوامل متعددة في تشكل الأكريلاميد في عينات الفلافل جعلت تأثير هذا العامـــل ضعيف جداً. كما أوضح تركيب الأحماض الدهنية لعينـــات الفلافـــل أن الزيـــت المستخدم في القلي هو زيت بذرة القطن في المعظم (ماعدا عينة واحدة اســـتخدم لقليها زيت الصويا)، وربما يعود السبب في ضعف تأثير نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة على تشكل الأكريلاميد هو استخدام نوع واحد من الزيـــوت الأمـــر الذي يؤدي إلى شبه تماثل في تركيب الأحماض الدهنية الغير مشبعة مما يجعـــل تأثير العوامل الأخرى أكبر.

جدول (24): تركيب الأحماض الدهنية لزيت قلي عينات الفلافل

العينة	نسبة الأحماض الدهنية غير المشبعة من الكلية (%)	الزيت المتوقع استخدامه في القلي	الأكريلاميد (ميكروغرام / كغ)
1	72.19	قطن	187.08
2	74.13	قطن	ND
3	71.60	قطن	320.35
4	78.27	قطن	110.63
5	74.70	قطن	110.1
6	73.91	قطن	2.8
7	72.63	قطن	439.06
8	80.01	صويا	312.41
9	73.17	قطن	55.34
10	71.33	قطن	ND
R	0.1		

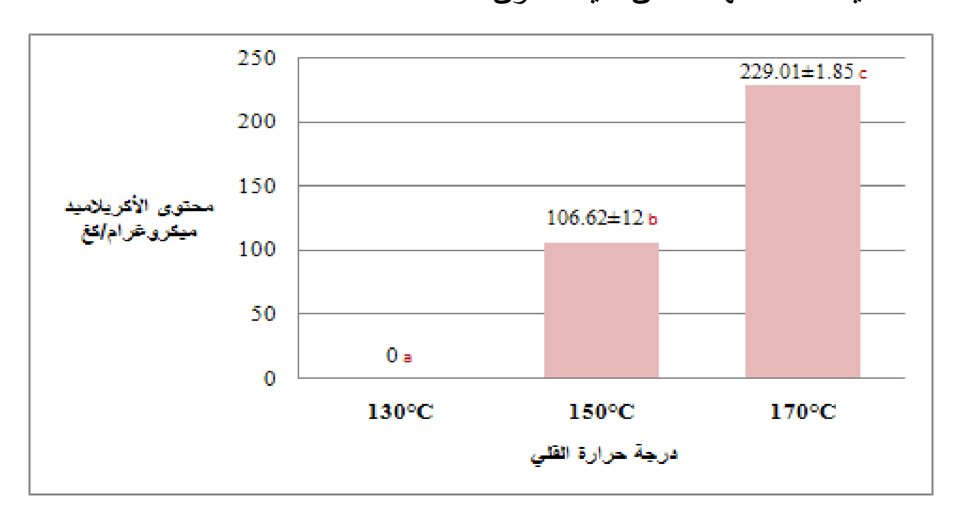
2. الدراسة المخبرية:

كشف عن مستوى الأكريلاميد في عينات بطاطا مقلية ضمن شروط محددة لتحديد تأثير كل من درجة حرارة القلي الابتدائية وشكل قطع البطاطا ونوع الزيت في تشكل الأكريلاميد.

1.2. تأثير درجة حرارة القلي الابتدائية في تشكل الأكريلاميد:

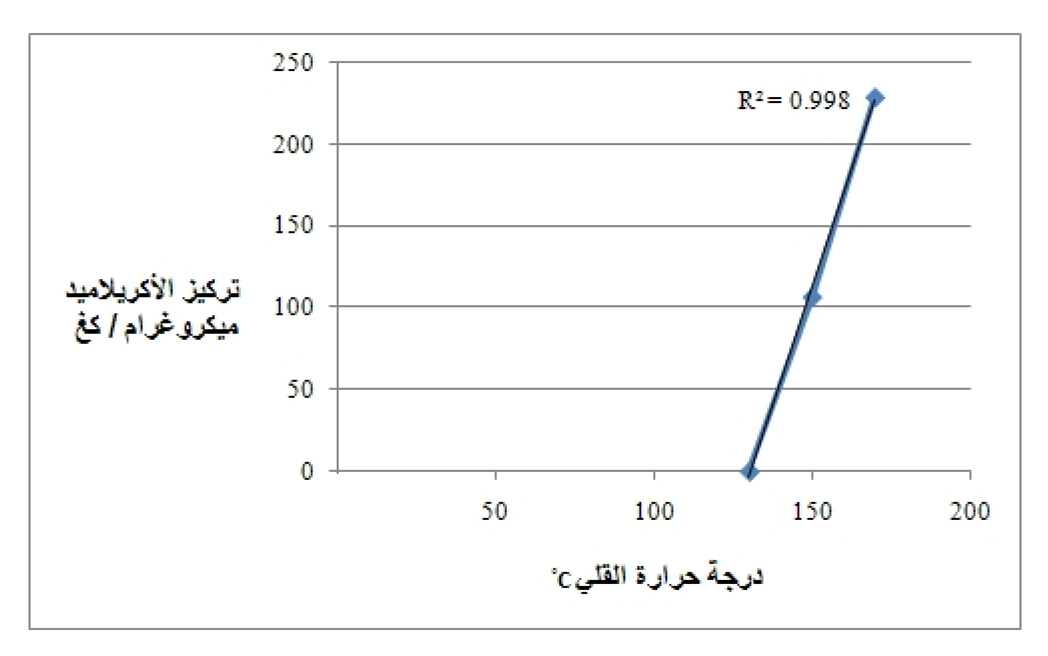
أدى تغيير درجة حرارة القلي الابتدائية للبطاطا المقلية إلى تغير محتواها من الأكريلاميد، فقد كان تركيز الأكريلاميد في عينة البطاطا المقلية عند درجة حرارة قلي 130 °C غير ملموس بينما ارتفع إلى 229.01 ميكروغرام/ كغ عند القلي على درجة حرارة 170 °C، الشكل (13). ذلك يتوافق مع ما بينته الكثير من الأبحاث والدراسات بأن تشكل الأكريلاميد يزداد بزيادة درجة حرارة المعاملة الحرارية، كما وجد Zayzafoon et al., 2007 أن محتوى الأكريلاميد في شرائح البطاطا المقلية عند درجة حرارة 180 و 211°C هو 1050 و 1770 ميكروغرام /كغ . كما تبين من خلال تحليل النتائج وجود ارتباط إيجابي مرتفع ($R^2 = 0.998$) بين درجة حرارة القلي وكمية الأكريلاميد المتشكلة في البطاطا المقلية كما يوضح الشكل (14).

توضح الأشكال (15، 16، 17) أصابع البطاطا المقلية على درجات الحرارة الابتدائية المختلفة (150، 130، 170 °C) على التوالي، والتي تظهر قابلية العينات للاستهلاك من حيث اللون.



اختلاف الأحرف بين المعاملات يدل على وجود فروق معنوية ($P<0.05$)

الشكل(13): تغير محتوى الأكريلاميد في أصابع البطاطا (1×1×5 سم) المقلية عند درجات حرارة قلي مختلفة.



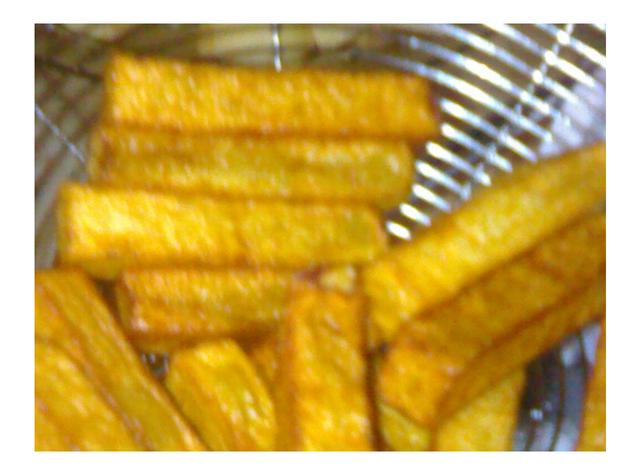
الشكل (14): العلاقة بين تغير محتوى الأكريلاميد في أصابع البطاطا المقلية وتغير درجة حرارة القلي



الشكل (15): بطاطا مقلية عند درجة حرارة 150 °C



الشكل (16): بطاطا مقلية عند درجة حرارة 130 °C

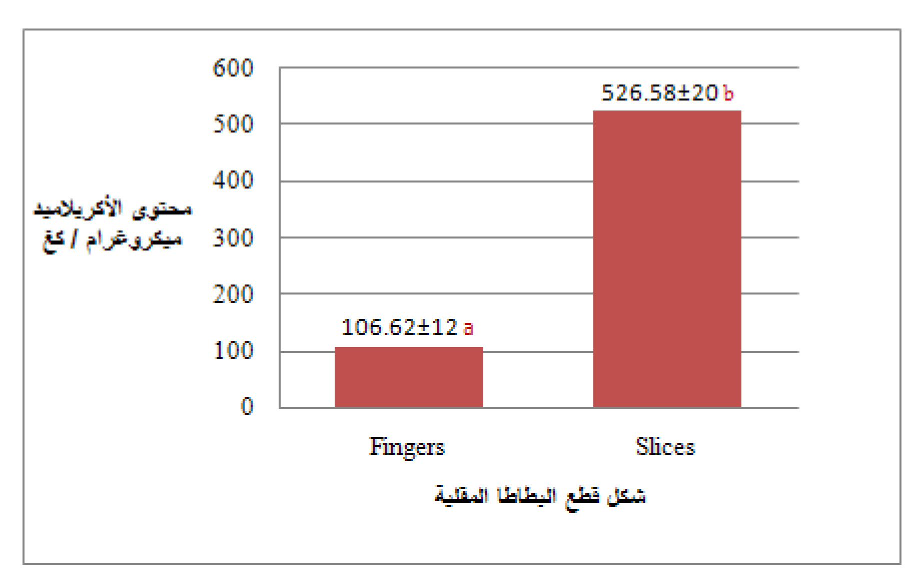


الشكل (17): بطاطا مقلية عند درجة حرارة 170 °C

2.2. تأثير شكل قطع البطاطا في تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية:

أدى تغيير شكل قطع البطاطا المقلية إلى تغير محتواها من الأكريلاميد، فقد كان مستوى الأكريلاميد في عينة رقائق البطاطا (نصف قطرها 2-2.5 سم بثخانة 0.5 – 1 مم) (526.58 ± 20 ميكروغرام/كغ) يعادل تقريباً أربعة أضعاف مما هو موجود في أصابع البطاطا (1×1×5 سم) (106.62 ± 12 ميكروغرام / كغ) وذلك عند القلي بنفس الشروط الأخرى، كما يوضح الشكل (18)، ويعود السبب في ذلك إلى زيادة نسبة السطح إلى الوزن حيث يزداد السطح المعرض لدرجة حرارة القلي في الشرائح بالمقارنة مع الأصابع ومعه يزداد تشكل الأكريلاميد (Gertz,et al., 2003; Eriksson, 2005; Barutcu et al., 2009).

يوضح الشكل (19 و 20) رقائق وأصابع البطاطا المقلية علـــى درجـــة حـــرارة ابتدائية 150 $^{\circ}$C.



اختلاف الأحرف بين المعاملات يدل على وجود فروق معنوية ($P<0.05$)

الشكل (18): محتوى الأكريلاميد في أصابع وشرائح البطاطا المقلية عند درجة حرارة قلي 150 $^{\circ}$C لمدة 5 دقيقة وباستخدام زيت دوار الشمس.



الشكل (19): شرائح بطاطا مقلية على درجة حرارة $150\ ^{\circ}C$





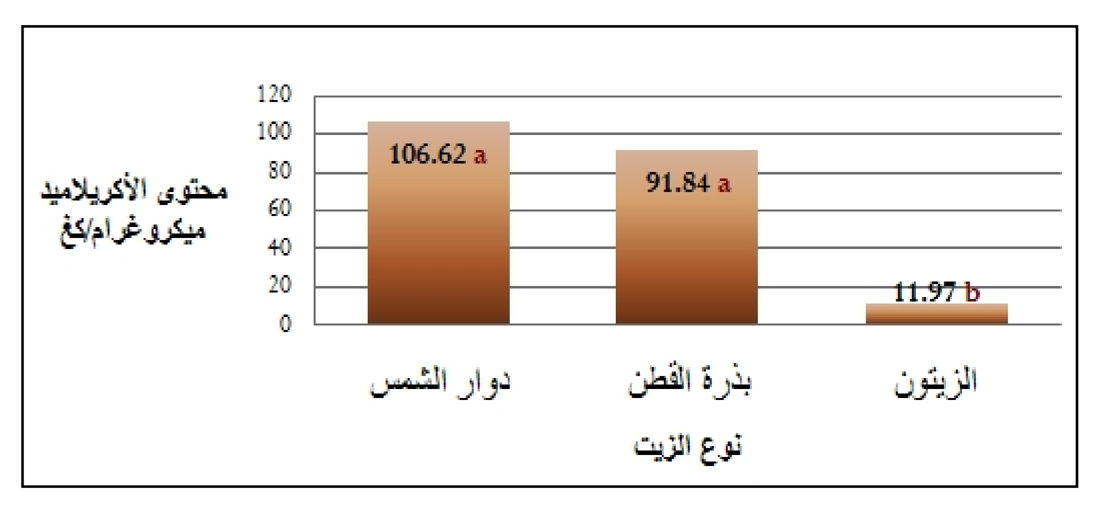
الشكل (20): أصابع بطاطا مقلية على درجة حرارة $150\ ^{\circ}C$

3.2. تأثير نوع زيت القلي في تشكل الأكريلاميد في البطاطا المقلية:

أظهرت النتائج أن قلي أصابع البطاطا (1×1×5 سم) باستخدام كل من زيت دوار الشمس وبذرة القطن والزيتون قد أدى إلى نسب أكريلاميد في العينات 106.62 ± 12 و 91.84 ± 10.52 و 11 ± 20.74 ميكروغرام/ كغ على التوالي. وقد أظهر التحليل الإحصائي عدم وجود فروق معنوية ($P<0.05$) في محتوى الأكريلاميد لدى استخدام كل من زيت دوار الشمس وزيت بذرة القطن في قلي أصابع البطاطا، بينما تبين وجود فرق معنوي ($P<0.05$) في محتوى الأكريلاميد بين أصابع البطاطا المقلية بزيت الزيتون و أصابع البطاطا المقلية بكل من زيت دوار الشمس وزيت بذرة القطن كما يوضح الشكل(21).

كان محتوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية بوساطة زيت الزيتون منخفض جداً بالمقارنة مع المعاملات الأخرى عند القلي على درجة حرارة قلي $150\ ^{\circ}C$ لمدة 5 دقيقة وقد يعزى ذلك إلى وجود ثنائية الفينول (Ortho-diphenolic compounds) في زيت الزيتون وهي ثابتة عند درجات حرارة القلي المرتفعة ($180\ ^{\circ}C$) حيث تقوم بدور مضاد للأكسدة وتؤثر بشكل فعال على تشكل الأكريلاميد (Napolitano et al.,2008).

توضح الأشكال (22، 23، 24) عينات أصابع البطاطا المقلية باستخدام زيت دوار الشمس وزيت القطن وزيت الزيتون على التوالي.



اختلاف الأحرف بين المعاملات يدل على وجود فروق معنوية ($P<0.05$)

الشكل (21): تغير محتوى الأكريلاميد في أصابع البطاطا(1×1×5 سم) المقلية باستخدم أنواع مختلفة من الزيـــوت وذلك عند درجة حرارة قلي 150 $^{\circ}C$ ولمدة 5 دقيقة



الشكل (21): بطاطا مقلية باستخدام زيت دوار الشمس



الشكل (22): بطاطا مقلية باستخدام زيت القطن



الشكل (23): بطاطا مقلية باستخدام زيت الزيتون

الاستنتاجات Conclusions

مما سبق نستنتج:

1. أن عينات شيبس البطاطا تحتوي على مستويات عالية من الأكريلاميد تصل إلى 1113.58 ميكروغرام / كغ
2. أن البطاطا المقلية تحتوي على نسب من الأكريلاميد أقل مما هو موجود في كل من شيبس البطاطا والفلافل.
3. وجود ارتباط سلبي مترافق مع ارتفاع درجة حرارة المعاملة الحرارية بين محتوى العينات من الرطوبة ومحتواها من الأكريلاميد.
4. أن ارتفاع درجة حرارة القلي الابتدائية يؤثر بشكل معنوي في زيادة محتوى الأكريلاميد في البطاطا المقلية وذلك ضمن المجال 130-170 $^{\circ}$C.
5. أن زيادة السطح النوعي للبطاطا المقلية تؤثر في زيادة محتواها من الأكريلاميد.
6. **أن استعمال زيت الزيتون البكر في القلي يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في محتوى البطاطا المقلية من الأكريلاميد.**

التوصيات Recommendations

1. التقليل من استهلاك الشيبس خاصة من قبل الأطفال
2. قلي البطاطا بشكل أصابع.
3. عدم رفع درجة حرارة الزيت إلى أكثر من 150 °C.
4. القلي باستخدام زيت الزيتون البكر.
5. دراسة تأثير إضافة نسب مختلفة من زيت الزيتون البكر إلى زيت القلي في محتـــوى الأكريلاميد في المادة الغذائية المقلية
6. دراسة تأثير إضافة المواد الحاوية على مضادات أكسدة مثل البهـــارات والبقـــدونس والكزبرة إلى خلطة الفلافل.

Summary

Acrylamide is a potential health hazardous compound, occurring in fried food as a result of excessive dry heating during processing of foods.

This research aims to investigate the acrylamide content in some food products, commonly consumed in Syria (potato chips, fried potato and falafel). It also aims to study the correlation between the acrylamide contents and some chemical indicators (moisture, ash, Sodium Cloride, reducing sugars and protein content, and the percentage of acidity, as well as peroxide number and the percentage of unsaturated fatty acids from the total of fatty acids) in the samples mentioned above. In addition, it approaches other factors affecting the acrylamide content such as: a) temperature of frying (130, 150 and 170°C), b) type of vegetable frying oil (sunflower , cotton and olive oil), and c) shape and size of potato pieces (5×1×1cm fingers and circular slices with 2-2.5cm radial and 0.5-1mm thickness) for fried potato processed under controlled conditions.

For the survey study, ten samples of each potato chips, fried potato and falafel were chosen from different local shops. Acrylamide was analyzed by HPLC-UV after extracting it by using startaX-C cartridge.

The results show that acrylamide content ranged between 112.11 ± 9.17 and 1113.58 ± 8.51 µg/kg in the samples of potato chips, and from undetectable value to 176.53 ± 13.76 µg/kg in the fried potato samples, also from undetectable value to 439.06 ± 20.7 µg/kg in the falafel samples. It was found that the average of acrylamide levels in potato chips samples had the highest value (469.33 µg/kg) comparing with that in fried potato and falafel samples (56.55 and 153.78 µg/kg respectively).

The results revealed that the correlation values between acrylamide and moisture content were negative and mid to strong (-0.63, -0.56) in the samples of potato chips and falafel respectively, while there was no such correlation in fried potato samples. Furthermore, it was found that there were no correlations between acrylamide and ash contents in potato chips, fried potato and falafel samples. Also, the correlation between acrylamide and Sodium Chloride content was negative and weak to mid in the fried potato samples (-0.44), whereas it was valueless for falafel samples. In addition, it was found that the correlations between acrylamide content and the percentage of acidity for potato chips, fried potato and falafel samples were negative and weak. Moreover, the results revealed that the correlation between acrylamide content and peroxide number of fat samples was positive and weak to mid (0.42) for potato chips, but it was negative and weak for falafel samples, while it was valueless for fried potato samples. On the other hand, it was found that correlation between acrylamide content and the percentage of unsaturated fatty acids from the total was positive and mid to strong (0.64) in fried potato samples, however, its values were positive and weak in the samples of potato chips, but they were valueless for falafel samples.

For the controlled study, raw potato was purchased from a local market and fried under controlled conditions. In fact, the acrylamide levels (0, 106.62 ± 12 and 229 ± 1.85 µg/kg) were significantly different ($P<0.5$) at different frying temperatures (130,150 &170°C) respectively, and different shapes (106.62 ± 12 and 526.58 ± 20 µg/kg) for two shapes of pieces (fingers and slices) respectively. While, the acrylamide level for olive oil frying was relatively low (11.97 ± 20.74 µg/kg) and significantly different from both cotton and sunflower oil (106.62 ± 12 and 91.84 ± 10.52 µg/kg) respectively.

المراجع
References

- A.O.A.C. (2000). Official methods of analysis, 17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Maryland, USA.
- Al-Dmoor, H. M., Humeid, M. A., and Alawi, M. A. (2004). Investigation of acrylamide levels in selected fried and baked foods in Jordan. Journal of Food, Agriculture & Environment, 2(2), 157-165.
- Amrein, T. (2005). Systematic studies on process optimization to minimize acrylamide contents in food. Ph D. thesis. Swiss Federal Institute of Technology. Switzerland.
- Arisseto, A. P., Toledo, M. C. F., Govaert, Y., van Loco, J., Fraselle, S., Degroodt, J. M., and Caroba, D. C. R. (2009). Contribution of selected foods to acrylamide intake by a population of Brazilian adolescents. LWT - Food Science and Technology, 42, 207–211.
- Atay, N. Z., Calgan, D., Özakat, E., and Varnali, T. (2005). Acrylamide and glycidamide adducts of Guanine. Journal of Molecular Structure, 728, 249–251.
- Aureli, F., Pasquale, M. D., Lucchetti, D., Aureli, P., and Coni, E. (2007). An absorption study of dietary administered acrylamide in swine. Food and Chemical Toxicology, 45, 1202–1209.
- Barutcu, I., Sahin, S., and Sumnu, G. (2009). Acrylamide formation in different batter formulations during microwave frying. LWT - Food Science and Technology, 42, 17–22.
- Bjellaas, T., Stølen, L. H., Haugen, M., Paulsen, J. E., Alexander, J., Lundanes, E., and Becher, G. (2007). Urinary acrylamide metabolites as biomarkers for short-term dietary exposure to acrylamide. Food and Chemical Toxicology, 45, 1020–1026.

- Clement, F.C., Dip, R., and Naegeli, H. (2007). Expression profile of human cells in culture exposed to glycidamide, a reactive metabolite of the heat-induced food carcinogen acrylamide. Toxicology, 240, 111–124.
- Cluas, A., Chare, R., and Schieber , A. (2008). Acrylamide in cereal products: A review. Journal of Cereal Science, 47, 118-133.
- Cummins, E., Butler, F., Gormley, R., and Brunton, N. (2008). A methodology for evaluating the formation and human exposure to acrylamide through fried potato crisps. Food Science and Technology, 41, 854–867.
- De Vleeschouwer, K., Van der Plancken, I., Van Loey, A., and Hendrickx, M. (2008). The kinetics of acrylamide formation /elimination in asparagine–glucose systems at different initial reactant concentrations and ratios. Food Chemistry, 111, 719–729.
- Doerge, D. R., Twaddle, N. C., Boettcher, M. I., McDaniel, L. P., and Angerer, J. (2007). Urinary excretion of acrylamide and metabolites in Fischer 344 rats and B6C3F1 mice administered a single dose of acrylamide. Toxicology Letters, 169, 34–42.
- Dunovsk , L., Hajslova, J., Cajka, T., Holadova, K., and Hajkova, K. (2004). Changes of acrylamide levels in food products during technological processing. Czech Journal of Food Sciences, 22, 283-286.
- Eriksson, S. (2005). Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. Ph D. thesis. Department of Environmental Chemistry, Stockholm University. Sweden.
- European Union. (2002). Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics: Guide to the selection of conditions and test

methods for overall migration. European Committee for Standardization, 1186, 1- 49

- FDA. (2002). Survey data on acrylamide in food: Individual Food Products. Food and Drug Administration. USA.
- Friedman, M. (2005). Biological effects of Maillard browning products that may affect acrylamide safety in food. Advances in Experimental Medicine and Biology, 561, 135–156.
- Gertz, C., Klstermann, S., and Kochhar, S. P. (2003). Deep Frying: the role of water from food being fried and acrylamide formation. Innovations et problematiques actuelles dans l`analyse des oleagineux des crops gras, 10 (4), 279-303.
- Gökmen, V., and Şenyuva, H. Z. (2006). Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. Food Chemistry, 99, 238–243.
- Gökmen, V., Palazoğlu, T. K., and Şenyuva, H. Z. (2006). Relation between the acrylamide formation and time – temperature history surface and core region of French fries. Journal of Food Engineering, 77(4), 972-976.
- Granda, C., Moreira, R. G., and Tichy, S. E. (2004). Reduction of acrylamide formation in potato chips by low-temperature vacuum frying. Journal of Food Science, 69(8), 405-411.
- Hedegaard, R. V; Frandsen, H; and Skibsted, L. H. (2008). Kinetics of formation of acrylamide and Schiff base intermediates from asparagine and glucose. Food Chemistry, 108, 917–925.
- Hoenicke, K., and Gatermann, R. (2005). Studies on the stability of acrylamide in food during storage. Journal of AOAC International, 88(1), 268-273.

- Huang , C. J., Li, C. M., Wu, C. F., Jao, S. P., and Wu, K. Y. (2007). Analysis of urinary N-acetyl-S-(propionamide)-cysteine as a biomarker for the assessment of acrylamide exposure in smokers. Environmental Research 104, 346–351.
- IARC. (1994). Monographs on the evaluation of carcinogen risk to Humans: Some industrial chemicals. International Agency for Research on Caner, 60, 389–433.
- Imai, T., Cho, Y. M., Hasumura, M., and Hirose, M. (2005). Enhancement by acrylamide of N-methyl-N-nitrosourea-induced rat mammary tumor development—possible application for a model to detect co-modifiers of carcinogenesis. Cancer Letters. 230, 25–32.
- JECFA. (2006). Evaluation of certain food contaminants. Sixty-fourth report of Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva.
- Jung, M. Y., Choi, D. S., and Ju, J. W. (2003). A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries. Journal of Food Science, 68(4), 1287–1290.
- Kim, C. T., Hwang, E. S., and Lee, H. J. (2005). Reducing acrylamide in fried snack products by adding amino acids. Journal of Food Science, 70(5), 354–3 58.
- Knol, J. J., Viklund, G. Å. I; Linssen, J. P. H; Sjöholm, I. M; Skog, K. I; and Van Boekel, M. A. J. S.(2009). Kinetic modeling: A tool to predict the formation of acrylamide in potato crisps. Food Chemistry, 113, 103–109.
- Koyama, N., Sakamoto, H., Sakuraba, M., Koizumi, T., Takashima, Y., Hayashi, M., Matsufuji, H., Yamagata, K., Masuda,

S., Kinae, N., and Honma, M. (2006). Genotoxicity of acrylamide and glycidamide in human lymphoblastoid TK6 cells. Mutation Research, 603, 151–158.

- Maxwell, R. J., and Marmer, W. N. (1983). Fatty acids analysis: Phospho-lipids samples. Lipids Research, 18(6), 453-459.
- Mestdagh, F., De Meulenaer, B., and Van Peteghem, C. (2007). Influence of oil degradation on the amounts of acrylamide generated in a model system and in French fries. Food Chemistry, 100, 1153 – 21159
- Mestdagh, F., Maertens, J., Cucu, T., Delporte, K., Van Peteghem, C., and De Meulenaer, B. (2008). Impact of additives to lower the formation of acrylamide in a potato model system through pH reduction and other mechanisms. Food Chemistry, 107, 26–31.
- Mei, N., Hu, J., Churchwell, M. I., Guo, L., Moore, M. M., Doerge, D.R., and Chen, T. (2008). Genotoxic effects of acrylamide and glycidamide in mouse lymphoma cells. Food and Chemical Toxicology, 46, 628–636.
- Mustafa, A. (2008). Acrylamide in Bread Precursors, Formation and Reduction. Ph D. thesis. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala, Sweden.
- Mustafa, A., Kamal-Eldin, A., Petersson, E. V., Andersson, R., and Åman, P. (2008). Effect of extraction pH on acrylamide content in fresh and stored rye crisp bread. Journal of Food Composition and Analysis, 21, 351–355.
- Napolitano, A., Morales, F., Sacchi, R., and Fogliano, V. (2008). Relationship between virgin olive oil phenolic compounds and acrylamide formation in fried crisps. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(6), 2034 – 2040.

- Ölmez, H ., Tuncay, F., Özcan, N., and Demirel, S. (2008). A survey of acrylamide levels in foods from the Turkish market. Journal of Food Composition and Analysis, 21, 564– 568.
- Ou, S., Lin, Q., Zhang, Y., Huang, C., Sun, X., and Fu, L. (2008). Reduction of acrylamide formation by selected agents in fried potato crisps on industrial scale. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 9, 116–121.
- Parzefall, W. (2008). Minireview on the toxicity of dietary acrylamide. Food and Chemical Toxicology, 46, 1360–1364.
- Pedreschi, F., Kaack, K., and Granby, K. (2004). Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying. Lebensm.-Wiss.u.-Technol, 37, 679–685.
- Pedreschi, F., Kaack, K., and Granby, K. (2006). Acrylamide content and color development in fried potato strips. Food Research International. 39(1), 40-64.
- Peng, L., Farkas, T., Loo, L., Teuscher, J., and Kallury, K. (2003). Rapid and reproducible extraction of acrylamide in French fries using a single solid-phase sorbent. Phenomenex Company, American Laboratory. USA.
- Quayson, E. T., Ayernor, G. S. (2007). Non-enzymatic browning and estimated acrylamide in roots, tubers and plantain products. Food Chemistry, 105, 1525–1529.
- Szczerbina, T., Banach, Z., Tylko, G., and Pyza, E. (2008). Toxic effects of acrylamide on survival, development and haemocytes of Musca domestica. Food and Chemical Toxicology, 46, 2316–2319.
- Taeymans, D., Wood, J., Ashby, P., Blank, I., Studer, A., Stadler, R. H., Gondé, P., Van Eijck, P., Lalljie, S., Lingnert, H., Lindblom, M., Matissek, R., Müller, D., Tallmange, D., Óbrien, J.,

Thompson, S., Silvani, D., and Whitmore, T. (2004). A Review of Acrylamide: An Industry Perspective on Research, Analysis, Formation, and Control. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44, 323–347

- Tareke, E., Twaddle, N. C., McDaniel, L. P., Churchwell, M. I., Young, J. F., and Doerge, D. R. (2006). Relationships between biomarkers of exposure and toxico kinetics in Fischer 344 rats and B6C3F1 mice administered single doses of acrylamide and glycidamide and multiple doses of acrylamide. Toxicology and Applied Pharmacology, 217, 63–75.
- Tateo, F., Bononi, M., and Andreoli, G. (2007). Acrylamide levels in cooked rice, tomato sauces and some fast food on the Italian market. Journal of Food Composition and Analysis, 20, 232–235
- Taubert, D., Harlfinger, S., Henkes, L., Berkels, R., and Schömig, E. (2004). Influence of processing parameters on acrylamide formation during frying of potatoes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (9), 2735–2739.
- Wang, H., Lee, A.W. M., Shuang, S., and Choi, M. M. F. (2008). SPE/HPLC/UV studies on acrylamide in deep-fried flour-based indigenous Chinese foods. Microchemical Journal, 89, 90–97.
- Wedzicha, B. L., Mottram, D. S., Elmore, J. S., Koutsidis, G., and Dodson, A. T. (2005). Kinetic models as route to control acrylamide formation in food. Advances in Experimental Medicine and Biology, 561: 235 – 253.
- WHO. (1996). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. World Health Organization. Geneva. 2(2), 541–547.

- Wirfält, E., Paulsson, B., Törnqvist, M., Axmon, A., and Hagmar, L. (2008). Associations between estimated acrylamide intakes, and hemoglobin AA adducts in a sample from the Malmö Diet and Cancer cohort. European Journal of Clinical Nutrition, 62, 314–323.
- Yaylayan, V. A., and Stadler, R. H. (2005). Acrylamide formation in food: A mechanistic perspective. Journal of AOAC International, 88(1), 262-267.
- Zayzafoon, G., and Odeh, A. (2007). Acrylamide determination in starch food by using HPLC. Report of Atomic Energy Commission of Syria- chemistry department, number 368.
- Zödl, B., Schmid, D., Wassler, G., Gundacker, C., Leibetseder, V., Thalhammer, T., and Ekmekcioglu, C. (2007). Intestinal transport and metabolism of acrylamide. Toxicology, 232, 99–108.

الملاحق

Annexes

Calibration Table

```
Calib. Data Modified  :      Thursday, February 14, 2008 2:39:23 PM

Calculate             :      External Standard
Based on              :      Peak Area

Rel. Reference Window :      5.000 %
Abs. Reference Window :      0.000 min
Rel. Non-ref. Window  :      5.000 %
Abs. Non-ref. Window  :      0.000 min
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Uncalibrated Peaks    :      not reported
Partial Calibration   :      Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times:      No, only for identified peaks

Curve Type            :      Linear
Origin                :      Included
Weight                :      Equal

Recalibration Settings:
Average Response      :      Average all calibrations
Average Retention Time:      Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
    Printout of recalibrations within a sequence:
        Calibration Table after Recalibration
        Normal Report after Recalibration
    If the sequence is done with bracketing:
        Results of first cycle (ending previous bracket)

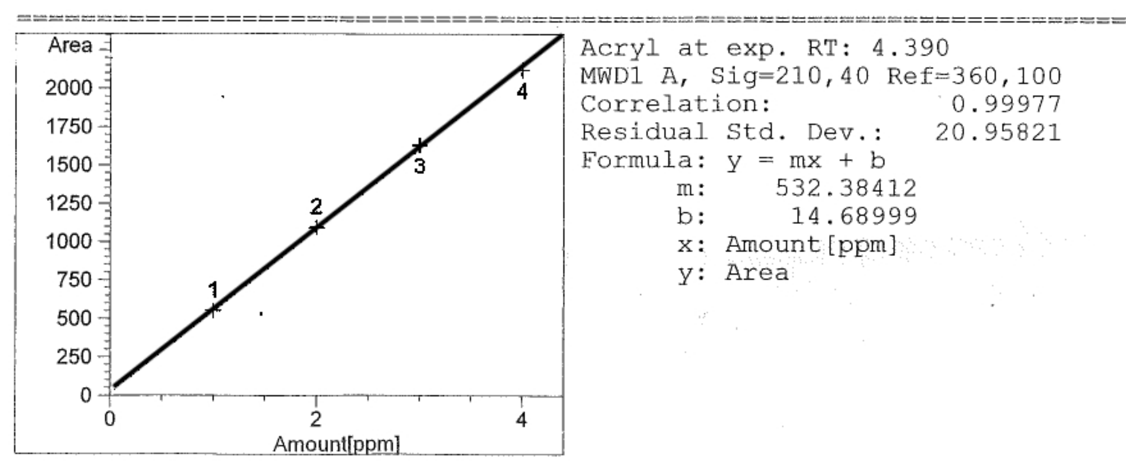
Signal 1: NEW,
Signal 2: MWD1 A, Sig=210,40 Ref=360,100
```

RetTime [min]	Sig	Lvl	Amount [ppm]	Area	Amt/Area	Ref	Grp	Name
4.390	2	1	1.00000	550.60907	1.81617e-3			Acryl
		2	2.00000	1093.89343	1.82833e-3			
		3	3.00000	1631.12708	1.83922e-3			
		4	4.00000	2121.66162	1.88531e-3			

Peak Sum Table

No Entries in table

Calibration Curves




```
Acryl at exp. RT: 4.390
MWD1 A, Sig=210,40 Ref=360,100
Correlation:                 0.99977
Residual Std. Dev.:         20.95821
Formula: y = mx + b
      m:     532.38412
      b:      14.68999
      x: Amount[ppm]
      y: Area
```

Calibration Table

Calib. Data Modified : Wednesday, February 25, 2009 4:18:59 PM

Calculate : External Standard
Based on : Peak Area

Rel. Reference Window : 5.000 %
Abs. Reference Window : 0.000 min
Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Uncalibrated Peaks : not reported
Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
Origin : Included
Weight : Equal

Recalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
    Printout of recalibrations within a sequence:
        Calibration Table after Recalibration
        Normal Report after Recalibration
    If the sequence is done with bracketing:
        Results of first cycle (ending previous bracket)

Signal 1: MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100

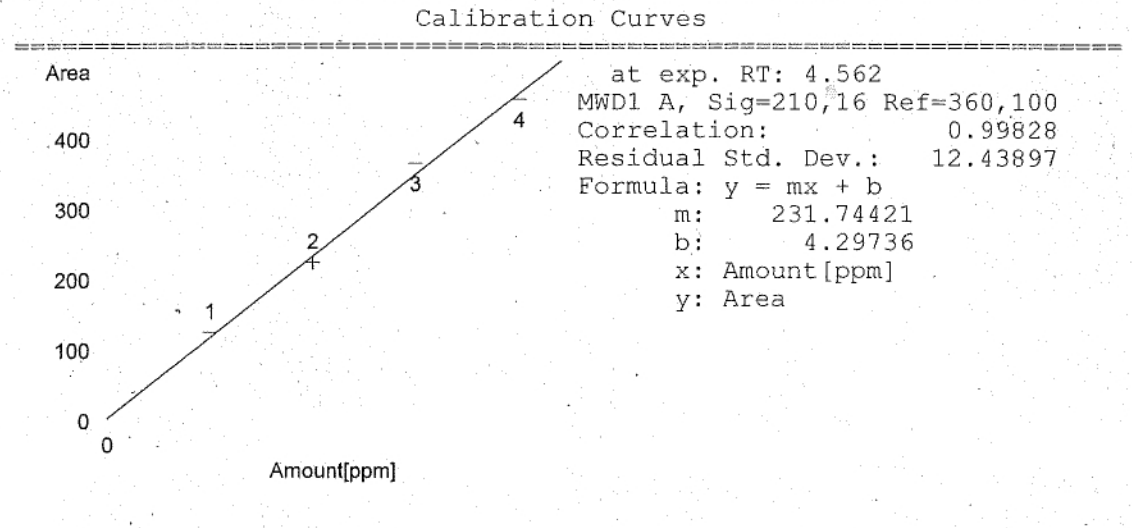
RetTime [min]	Lvl Sig		Amount [ppm]	Area	Amt/Area	Ref	Grp	Name
4.562	1	1	5.00000e-1	127.13245	3.93291e-3			
		2	1.00000	226.52921	4.41444e-3			
		3	1.50000	367.23892	4.08453e-3			
		4	2.00000	459.30728	4.35438e-3			

1 Warnings or Errors :

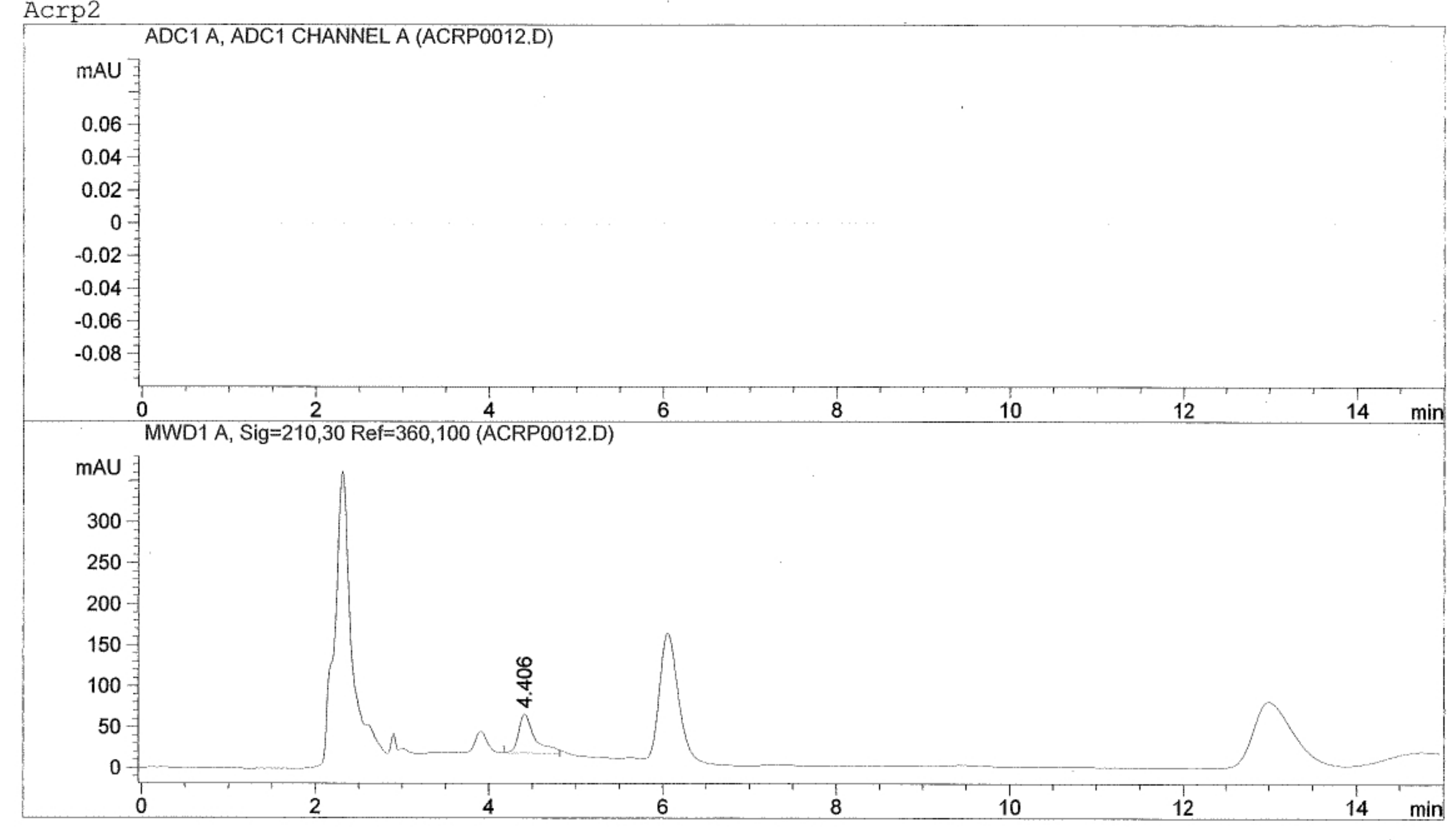
Warning : Compound has no name

Peak Sum Table

No Entries in table


Calibration Curves
Area
400
300
200
100
0
0
Amount[ppm]
1
2
3
4
at exp. RT: 4.562
MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100
Correlation: 0.99828
Residual Std. Dev.: 12.43897
Formula: y = mx + b
m: 231.74421
b: 4.29736
x: Amount[ppm]
y: Area

```
Injection Date  : 2/21/2008 11:15:20 AM          Seq. Line :   3
Sample Name     : 2R                              Location : Vial 3
Acq. Operator   : Acrp                                 Inj :   1
                                                Inj Volume : 20 µl
Acq. Method     : C:\HPCHEM\ACRP2.M
Last changed    : 2/21/2008 10:57:30 AM by Acrp
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\ACRP2.M
Last changed    : 2/24/2008 1:39:56 PM by Acrp
Acrp2
```



External Standard Report

```
Sorted By              :      Signal
Calib. Data Modified   :      2/24/2008 1:39:31 PM
Multiplier             :      1.0000
Dilution               :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 2: MWD1 A, Sig=210,30 Ref=360,100
```

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.406	BBA	611.99768	1.77965e-3	1.08914		

Totals : 1.08914

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

fried potato sample (2)

```
=====================================================================
Injection Date  : 10/30/2008 12:06:10 PM          Seq. Line :    7
Sample Name     : 3SP                              Location : Vial 7
Acq. Operator   : A-O                                   Inj :    1
                                                 Inj Volume : 25 µl
Acq. Method     : C:\HPCHEM\AMAL.M
Last changed    : 10/30/2008 10:11:47 AM by A-O
Analysis Method : C:\HPCHEM\AMAL.M
Last changed    : 10/30/2008 1:27:47 PM by A-O
                  (modified after loading)
MHD Snouber3
```

MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100 (AMAL0007.D)


```
=====================================================================
         External Standard Report (Sample Amount is 0!)
=====================================================================

Sorted By                 :      Signal
Calib. Data Modified      :      10/30/2008 1:28:26 PM
Multiplier                :      1.0000
Dilution                  :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100

RetTime  Type     Area      Amt/Area     Amount    Grp   Name
 [min]          [mAU*s]                  [ppm]
-------|------|----------|-----------|----------|--|------------------
  4.454 PB     433.96783 4.40856e-3    1.91317

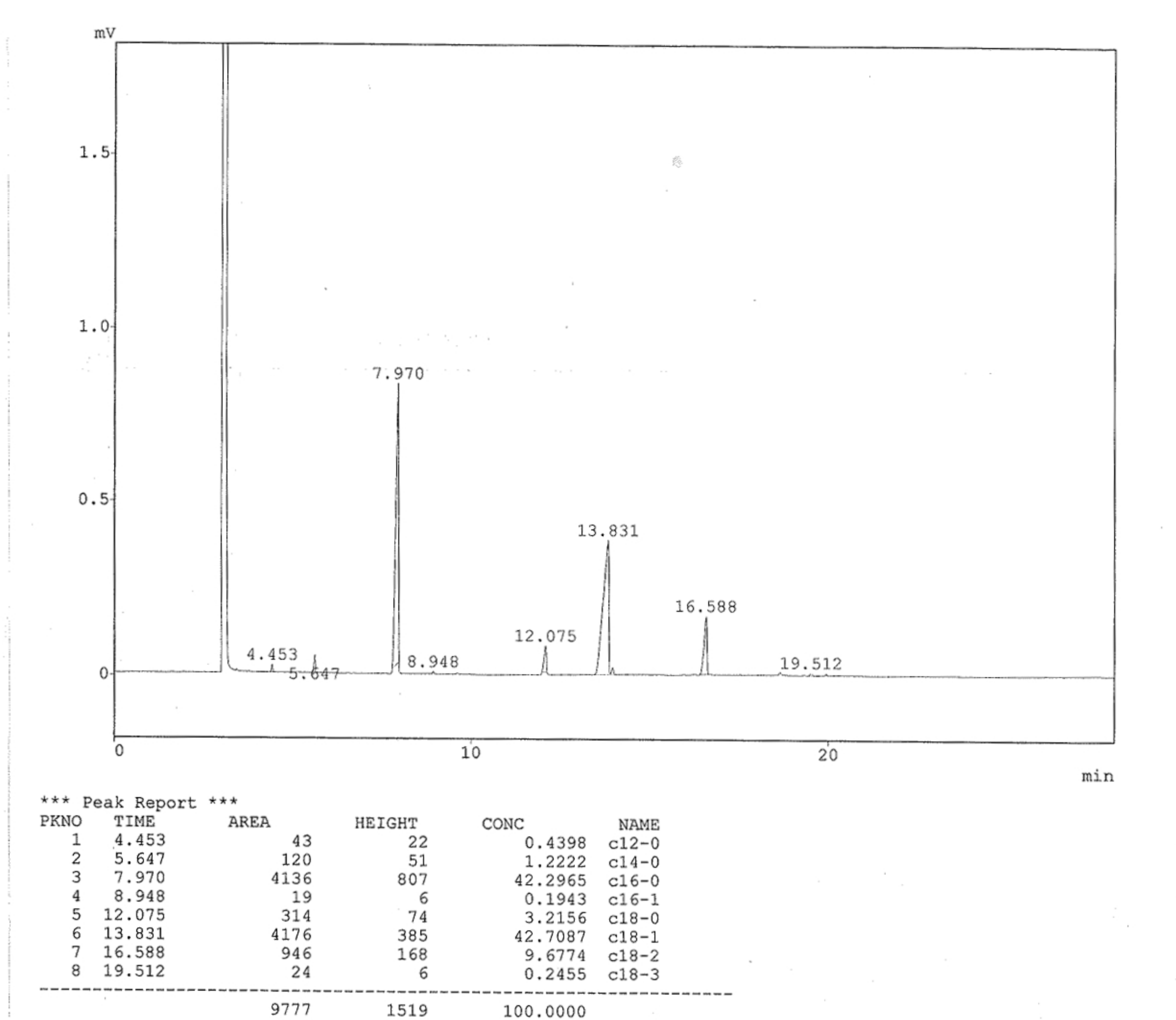
Totals :                               1.91317

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

=====================================================================
                        *** End of Report ***
```

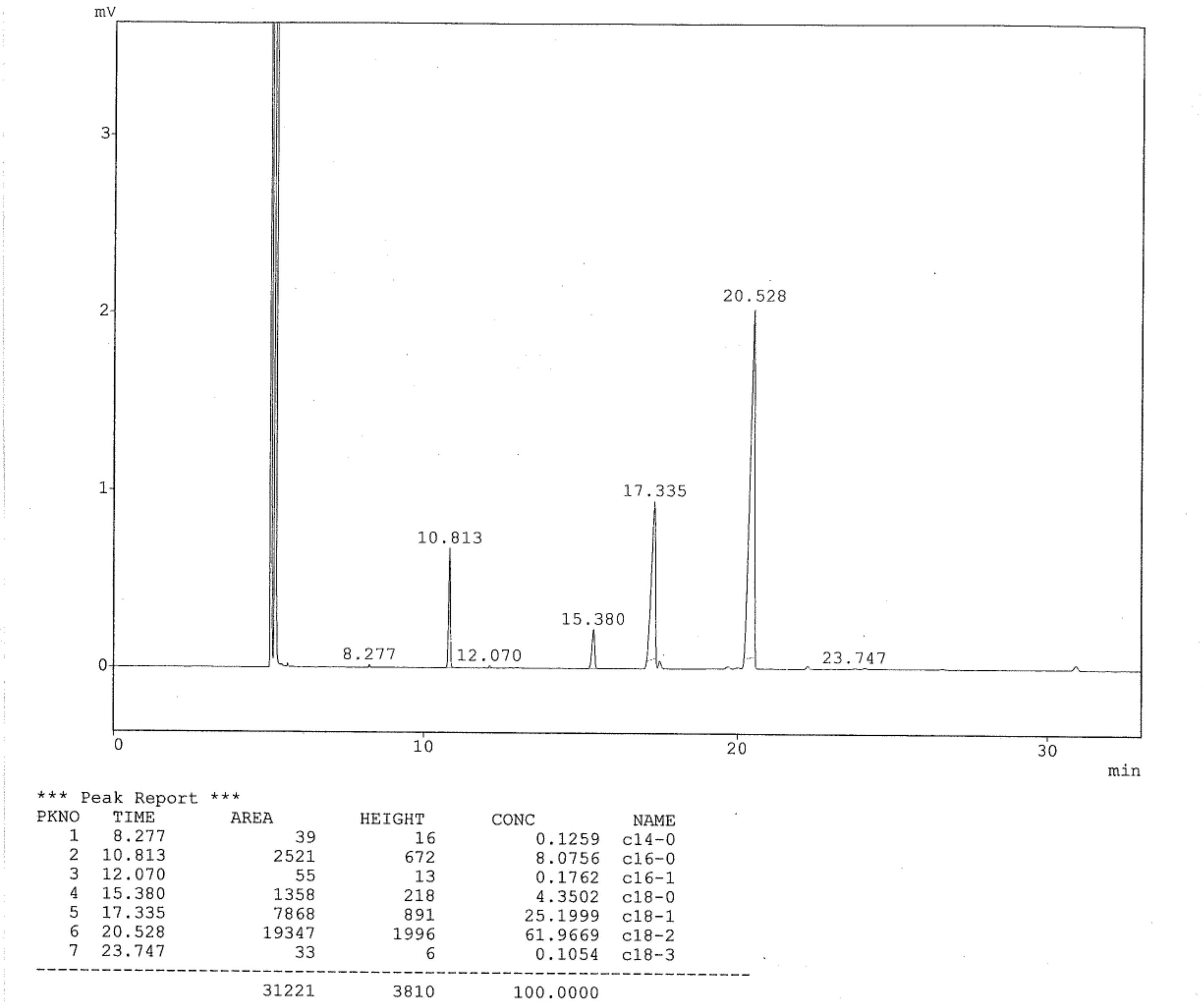
Flafel sample (7)



*** Peak Report ***

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	CONC	NAME
1	4.453	43	22	0.4398	c12-0
2	5.647	120	51	1.2222	c14-0
3	7.970	4136	807	42.2965	c16-0
4	8.948	19	6	0.1943	c16-1
5	12.075	314	74	3.2156	c18-0
6	13.831	4176	385	42.7087	c18-1
7	16.588	946	168	9.6774	c18-2
8	19.512	24	6	0.2455	c18-3
		9777	1519	100.0000	

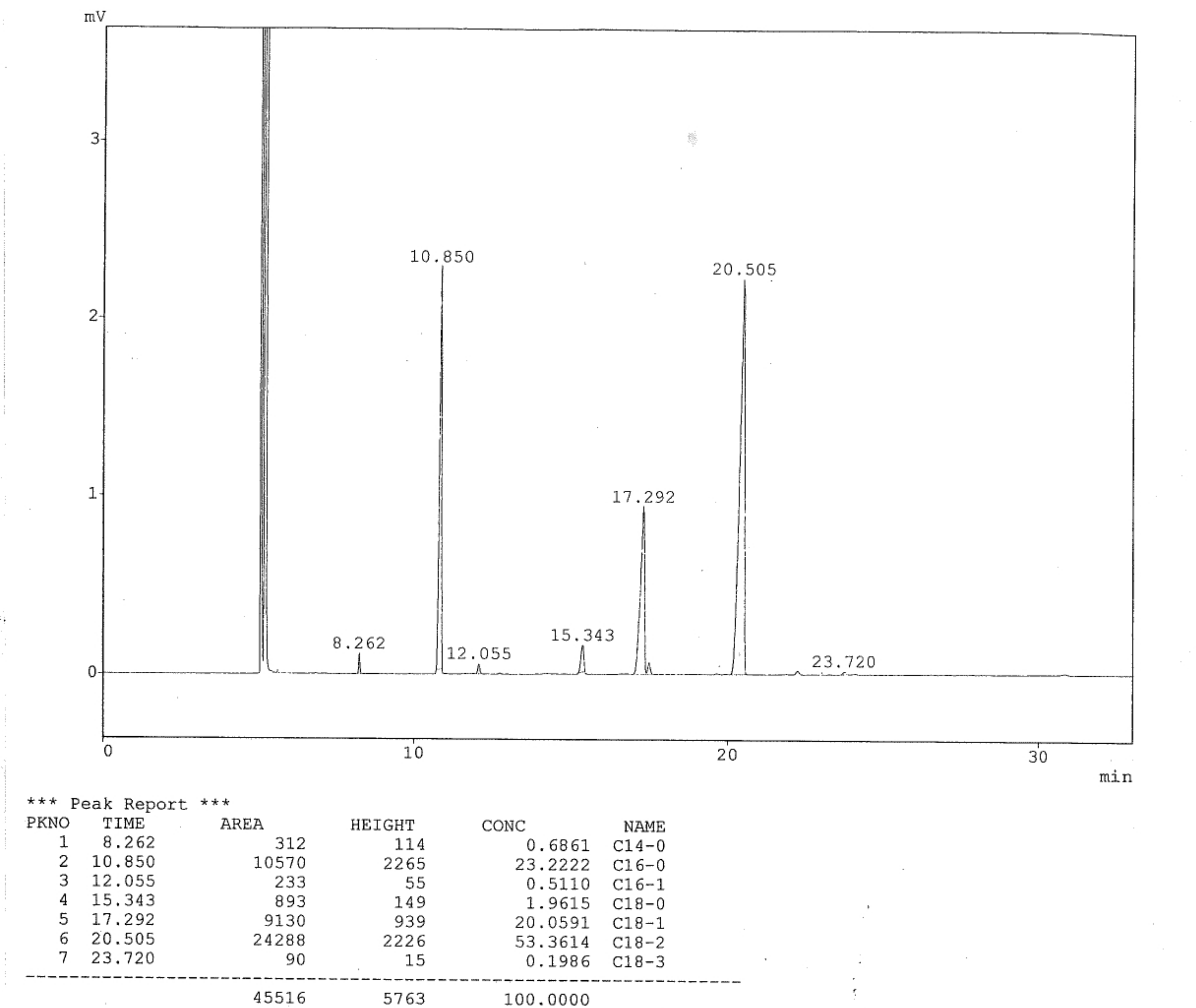
potato chips sample (4)
acrlymide content 229.54 μg/kg



*** Peak Report ***

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	CONC	NAME
1	8.277	39	16	0.1259	c14-0
2	10.813	2521	672	8.0756	c16-0
3	12.070	55	13	0.1762	c16-1
4	15.380	1358	218	4.3502	c18-0
5	17.335	7868	891	25.1999	c18-1
6	20.528	19347	1996	61.9669	c18-2
7	23.747	33	6	0.1054	c18-3
		31221	3810	100.0000	

fried potato sample (3)
acrylmide content 109.29 μg/kg

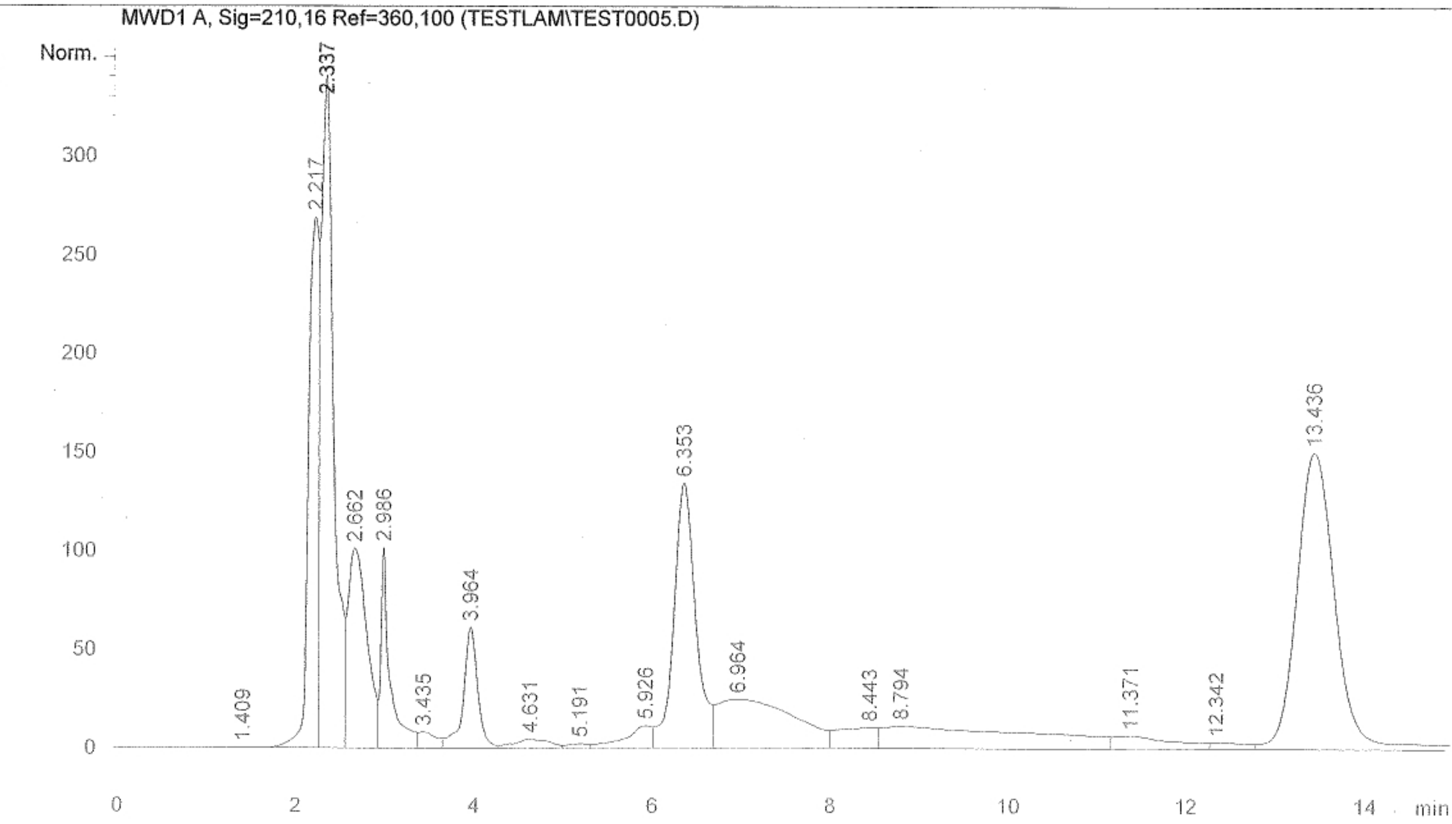


*** Peak Report ***

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	CONC	NAME
1	8.262	312	114	0.6861	C14-0
2	10.850	10570	2265	23.2222	C16-0
3	12.055	233	55	0.5110	C16-1
4	15.343	893	149	1.9615	C18-0
5	17.292	9130	939	20.0591	C18-1
6	20.505	24288	2226	53.3614	C18-2
7	23.720	90	15	0.1986	C18-3
		45516	5763	100.0000	

Flafel sample (2)
acrylmide content ND

```
================================================================
Injection Date  : 1/29/2009 12:05:59 PM          Seq. Line :    5
Sample Name     : test1-1                         Location : Vial 5
Acq. Operator   : A-Sh                                 Inj :    1
                                                Inj Volume : 25 µl
Sequence File   : C:\SAMER.S
Acq. Method     : C:\HPCHEM\ACTVE.M
Last changed    : 1/29/2009 10:57:33 AM by A-Sh
Analysis Method : C:\HPCHEM\ACTVE.M
Last changed    : 1/29/2009 12:39:00 PM by A-Sh
                  (modified after loading)
MTHANA
```




```
================================================================
                     External Standard Report
================================================================

Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      Thursday, January 29, 2009 12:24:55 PM
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100

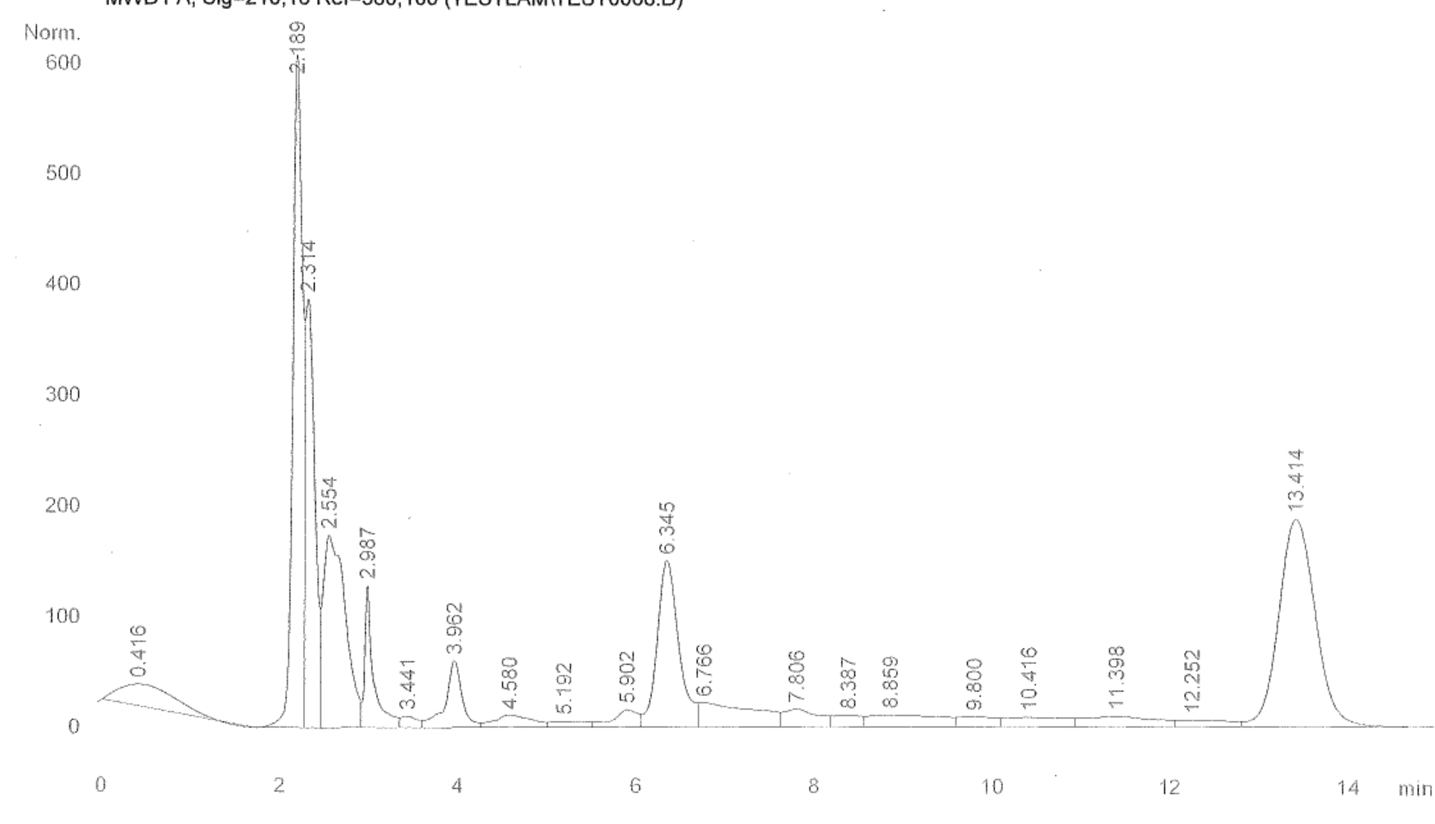
RetTime  Type    Area      Amt/Area     Amount    Grp   Name
 [min]          [mAU*s]                 [ppm]
-------|------|----------|----------|----------|--|------------------
  4.631 VV     132.60023 4.16871e-3 5.52771e-1    Acrylamd

Totals :                            5.52771e-1
```

Shape of potato pieces: Finger
Primary frying temperature: 150 °C
Oil frying: Sun flower

```
================================================================
                    *** End of Report ***
```

```
Injection Date   : 1/29/2009 12:55:24 PM          Seq. Line :    8
Sample Name      : test2-1                          Location : Vial 8
Acq. Operator    : A-Sh                                  Inj :    1
                                                  Inj Volume : 25 µl
Sequence File    : C:\SAMER.S
Method           : C:\HPCHEM\ACTVE.M
Last changed     : 1/29/2009 12:39:00 PM by A-Sh
                   (modified after loading)
MTHANA
```




```
External Standard Report

Sorted By               :      Signal
Calib. Data Modified    :      Thursday, January 29, 2009 12:24:55 PM
Multiplier              :      1.0000
Dilution                :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: MWD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100
```

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
4.580	VV	337.48248	4.12858e-3	1.39332		Acrylamd

Totals : 1.39332

Shape of potato pieces: Slice
Primary frying temperature: 150°C
Oil frying: Sun flower

*** End of Report ***